KONINKLIJKE AKADEMIE
VAN WETENSCHAPPEN
-:- TE AMSTERDAM -:-

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERINGEN DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

VAN 27 DECEMBER 1919
- TOT 23 APRIL 1920 -

DEEL XXVIII
(2DE GEDEELTE)

JOHANNES MÜLLER :—: AMSTERDAM
JULI 1920

INHOUD.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN
TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING VAN ZATERDAG 27 DECEMBER 1919.

DEEL XXVIII.

N°. 6.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.

Waarn^d Secretaris: de Heer A. F. HOLLEMAN.

INHOUD.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Wegens uitstedigheid van den Secretaris, den Heer P. ZEEMAN, wordt het Secretariaat waargenomen door den Onder-Voorzitter, den Heer A. F. HOLLEMAN.

Ingekomen zijn:

1°. Kennisgevingen van de Heeren P. ZEEMAN, R. MAGNUS, EUG.

Dubois en H. Haga, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Een missive van Zijne Exc. den Minister van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen dd. 6 December 1919 N°. 4350, Afd K.W. met verzoek om, *zoo mogelijk spoedig*, te adviseeren over een tot den Minister gericht schrijven van de Commissie van Toezicht op het Centraal Instituut voor Hersenonderzoek betreffende de positie van het personeel aan dat Instituut.

Ter tegemoetkoming aan het verlangen van den Minister om deze zaak zooveel mogelijk te bespoedigen, werden de stukken, onmiddellijk na ontvangst, door den Voorzitter gesteld in handen van de Heeren W. Einthoven, I. K. A. Wertheim Salomonson en E. D. Wiersma met verzoek om prae-advies, dat reeds in gunstigen zin werd uitgebracht en de instemming van het Bestuur had, zoodat het met een begeleidend schrijven namens de Afdeeling van 23 December 1919 als haar advies den Minister kon worden medegedeeld.

3°. Een bij renvooi van dienzelfden Minister dd. 16 December 1919 N°. 4476 Afd. K.W. aan de Afdeeling, met verzoek om bericht en raad, doorgezonden request van de Maascommissie, welke op initiatief van eenige wetenschappelijke genootschappen is ingesteld met het doel om te komen tot een onderzoek naar de veranderingen, die in de fauna en flora van de Maas zich zullen voordoen tengevolge van de kanalisatie dezer rivier. In dit request wordt voor het genoemde doel gedurende een tijdvak van twee en half jaar eene Rijkssubsidie gevraagd van *f* 5000.— 's jaars of wel eene subsidie in eens van *f* 12500.—

De Voorzitter stelt het request in handen van de Heeren J. F. van Bemmelen, J. C. Schoute en C. Ph. Sluiter met verzoek om prae-advies uit te brengen in een volgende vergadering.

4°. Bericht van het overlijden te Göttingen op 13 December 1919 van het buitenlandsch lid der Afdeeling, Prof. W. Voigt.

Dit bericht werd met een brief van rouwbeklag beantwoord.

De Voorzitter wijdt een woord van hulde aan de nagedachtenis van dezen hoogstaanden physicus, die ook met de Nederlandsche wetenschap in nauwe verbintenis heeft gestaan.

Sterrekunde. — De Heeren J. C. KAPTEYN en W. H. JULIUS brengen het volgende prae-advies uit:

Ter voldoening aan het verzoek om prae-advies in zake de aanvraag van den Heer NORT aan de Regeering om een jaarlijksche toelage van *f* 360 gedurende vijf achtereenvolgende jaren, moge het volgende dienen:

Het door den Heer NORT ondernomen onderzoek heeft ten doel, nauwkeurige gegevens te verkrijgen voor de verdeeling der sterren in en nabij den Melkweg. Dergelijke onderzoekingen zijn wel reeds vroeger ondernomen, maar deze bepalen zich of tot sterren niet of niet veel zwakker dan de 9e grootte, of, waar zij dieper gaan zijn zij beperkt tot kleine deelen of proefvelden en deze kunnen uit den aard der zaak over de natuur der Melkwegwolken maar weinig licht verbreiden.

Voor een meer bevredigend inzicht moet noodwendig een zeer aanzienlijk deel van den Melkweg worden onderzocht en — omdat het reeds bekend is, dat de struktuur van den Melkweg in hoofdzaak bepaald wordt door de zeer zwakke sterren, moeten ook zoodanige sterren in het onderzoek worden opgenomen. Dit nu is het juist wat tot dusver de sterrekundigen van dit onderzoek heeft teruggehouden. Daarvoor toch zijn tellingen noodig van vele millioenen sterren en — wat dezen arbeid zeer verzwaart — deze tellingen moeten de aantallen leveren van de sterren tot aan bepaalde, photometrisch scherp vastgelegde, grootten. Zulk een reuzenwerk is niet ieders zaak.

De Heer NORT is daarvoor niet teruggedeinsd. Hij heeft de Photographiëen van FRANKLIN ADAMS, die de sterren van den geheelen hemel bevatten, volledig tot aan de 15e of 16e grootte, aan zijn arbeid ten grondslag gelegd en hij heeft zich ten doel gesteld het oppervlak tusschen 10 graden Noordelijke en 10 graden Zuidelijke Galaktische breedte volledig te bewerken.

Wat hij door stalen vlijt en doelmatige behandeling der stof reeds nu heeft tot stand gebracht dwingt eerbied af. Wij zien er het bewijs in dat NORT werkelijk de man is, om dit grootsche werk tot een goed einde te brengen, mits hij, voor het meest mechanische deel daarvan, de onmisbare hulp krijgen kan. De daarvoor aangevraagde subsidie is waarlijk niet overdreven.

Ondergeteekenden vinden in het voorgaande aanleiding om de Akademie te adviseeren, het verzoek van den Heer NORT aan de Regeering met warmte te ondersteunen.

(get.) J. C. KAPTEYN.
„ W. H. JULIUS.

De vergadering neemt het prae-advies ongewijzigd over en besluit een afschrift daarvan, met een begeleidend schrijven, namens de Afdeeling aan den Minister te zenden als het door haar te geven advies aangaande bovenvermeld request.

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN doet, mede namens den Heer A. L. TH. MOESVELD, een mededeeling over: „*Vertraagde Kristallisatie van oververzadigde Oplossingen*”.

§ 1. Bij het bepalen langs *direkten* weg van den invloed, dien druk op de oplosbaarheid van CdI_2 in water oefent, gelukte het ons niet bij 1 atmosfeer druk de waarden te reproduceeren, die door C. W. G. HETTERSCHIJ [1]) met groote nauwkeurigheid waren bepaald. Telkens werden cijfers verkregen, die, wel is waar, slechts enkele honderdsten procenten van de door HETTERSCHIJ bepaalde afweken, maar daar die afwijkingen ver buiten de fout der metingen vielen (zie § 3), scheen het ons noodzakelijk, hare oorzaak op te sporen.

Het onderzoek, in de volgende bladzijden beschreven, zal doen zien, dat aan die oorzaak algemeene beteekenis toekomt en zij eene verklaring levert voor de zoo vaak optredende vertraagde kristallisatie van oververzadigde oplossingen.

§ 2. Het gebruikte kadmiumjodide was, evenals bij het onderzoek van HETTERSCHIJ, bereid door kadmium „KAHLBAUM” (verontreiniging 0.005 %, bestaande uit lood, ijzer en zink in sporen) met jodium, dat door sublimatie was gereinigd, in aanraking met water, uit een vertinden ketel zorgvuldig gedistilleerd, in een flesch op een schudmachine bij kamertemperatuur te schudden. Telkens wanneer de vloeistof is ontkleurd, voegt men een nieuwe hoeveelheid jodium toe. Het kadmium werd in den vorm van knipsels gebruikt. Het aldus verkregen produkt hebben wij ten minste twee maal uit water omgekristalliseerd.

§ 3. Omtrent de techniek der oplosbaarheidsbepalingen, die bij 30°.00 of bij 0°.0 C. werden uitgevoerd, moge het volgende worden opgemerkt.

De gebruikte thermometers waren gekontroleerd met behulp van een instrument, dat door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg-Berlin was geijkt.

De temperatuur van den gebruikten thermostaat, vastgesteld met behulp van een thermometer volgens BECKMANN (in $^1/_{100}{}^\circ$ verdeeld), bleef gedurende het geheele onderzoek binnen enkele duizendste graden konstant. [2]) Zout en water werden geschud in fleschjes (inhoud ± 60 cc.) *AFG* (Fig. 1), welke met caoutchoucstoppen waren gesloten. Over die stoppen en den hals werd een gummibuis *F* geschoven, ten einde het indringen van water uit den thermostaat te beletten.

---

[1]) Toetsing der Wet van BRAUN langs elektrischen weg. Dissertatie, Utrecht 1919.

[2]) De gebruikte toluol-regulator had een reservoir van ± 500 cc. inhoud.

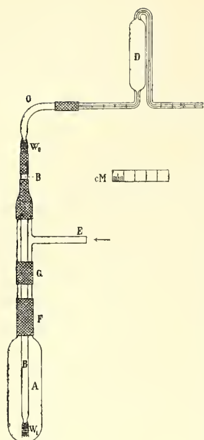


Fig. 1.

De analyse der oplossingen hebben wij langs pyknometrischen weg uitgevoerd; deze methode is, hier niet slechts zeer eenvoudig maar, gelijk aanstonds zal blijken, tevens uiterst nauwkeurig. Zij stelde ons in staat de koncentratie der oplossingen tot op 0.01 % vast te stellen. [1]) Daarbij werd gebruik gemaakt van de vergelijking, door HETTERSCHIJ uit zijne waarnemingen (bij 30°.00 C.) afgeleid, welke het verband voorstelt tusschen het spec. vol. en de koncentratie der oplossingen. Die vergelijking luidt:

$$V_c = 1.00435 - 0.820924\, C + 0.016857\, C^2,$$

waarin V_c het spec. vol. bij 30°.00 C. en C de koncentratie in procenten der oplossing (som = 1.0000) weergeeft. Nadat de oplossingen gedurende langen tijd bij 30°.00 C. waren geschud [2]) (meestal werden de bepalingen in den namiddag begonnen en tot den volgenden ochtend voortgezet, terwijl bij HETTERSCHIJ's onderzoek was gebleken, dat na 4 à 6 uren de verzadiging reeds is bereikt), werden zij in den pyknometer [3]) overgebracht. Ten einde daarbij verdamping van het oplosmiddel geheel te beletten, hebben wij gebruik gemaakt van een toestel, dat in Fig. 1 is afgebeeld. Men schuift na het schudden de gummi-buis F omlaag, verwijdert den stop van het fleschje en bevestigt met behulp der gummi-verbinding G het glazen T-stuk EGB op den hals. De glazen buis BB is op hare beurt met een korte caoutchouc-verbinding op het T-stuk bevestigd, terwijl met behulp van het buisje C, dat bij de insnoering W_2 een wattenpropje bevat, de pyknometer D in omgekeerden stand met BB in verbinding staat. Deze buis is bij W_1 ingesnoerd en bevat daar een tweede prop watten. Met een gummi-ballon perst men bij E lucht in A; de door W_1 en W_2 gefiltreerde oplossing treedt dan in den pyknometer. Stroomt zij uit de rechtsche kapillair uit, dan verbreekt men, terwijl men blijft persen, de verbinding van den pyknometer met C en bereikt aldus, dat de pyknometer geheel gevuld is. Daarna brengt men dezen in een thermostaat bij 30°.00 C. en verwijdert door voorzichtig blazen in de kapillair (met behulp van een zeer dun caoutchouc-slangetje) zooveel van de oplossing, totdat zij op willekeurige punten van de verdeelingen der beide kapillairen staat, die men noteert, zoodra het temperatuurevenwicht is ingetreden [4]). Na zorgvuldig afdrogen wordt de pyknometer met inhoud gewogen; alle wegingen worden op het ledig gereduceerd. De wegingen tot op $^1/_{10}$ mgr. werden uitgevoerd op een balans van BUNGE met kijkeraflezing. [5])

[1]) Bij den gebruikten pyknometer van ± 10 cc. inhoud korrespondeerden gewichtsverschillen van 2 mgr. der oplossing met 0.01 % koncentratieverschil.

[2]) Het gebruikte schudapparaat vindt men beschreven bij ERNST COHEN en H. R. BRUINS, Deze Verslagen, **25**, 1277 (1917). Ook Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 43 (1918).

[3]) De beschrijving van den gebruikten pyknometer vindt men o. a bij ERNST COHEN en A. L. TH. MOESVELD. Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919). Zie aldaar § 69.

[4]) 1 m.M. der verdeeling korrespondeerde met ± $^1/_4$ m.M³.

[5]) De gewichten waren gekontroleerd volgens de methode, beschreven door F. KOHLRAUSCH, Lehrbuch der praktischen Physik, 11te Aufl., Leipzig 1910, pag. 62.

§ 4. Daar wij vreesden, dat zich tijdens het verblijf van den pyknometer in den thermostaat kleine luchtbellen zouden vormen, kookten wij de oplossingen een oogenblik uit, alvorens zij ter bepaling der oplosbaarheid bij 30°.00 C. werden geschud. De hoeveelheden zout en water waren daarbij zóodanig gekozen, dat bij 100° de geheele hoeveelheid „Bodenkörper" in oplossing was gegaan. In verband met den geringen temperatuur-koëfficiënt der oplosbaarheid (1°/₀ per 10°) bedroeg dan die hoeveelheid „Bodenkörper" in een schudfleschje van ± 60 cc. inhoud niet meer dan ongeveer 11 gr. Ter kontrole werden gelijktijdig bepalingen uitgevoerd met schudfleschjes, welker inhoud niet was voorgewarmd, dus in den aanvang bij 30°.00 C. onverzadigd was.

Bij deze proeven bleek, dat het spec. vol. van de oplossingen, welke gekookt waren, aleer men ze bij 30°.00 C. schudde, bij deze temperatuur een ander was, dan het door HETTERSCHIJ gevondene, terwijl zij ook onderling in spec. vol. van elkaar afweken. De te voren niet verwarmde oplossingen daarentegen leverden cijfers, die geheel met die van HETTERSCHIJ overeenstemden. Tabel I geeft de resultaten der hier genoemde proeven.

TABEL I.

N⁰.	Schudduur in uren	Behandeling	Spec. vol. bij 30°.00 C.	Konc. [1]	Afwijking in proc. van de verzadigingskoncentratie
13	24	gekookt	0.62366	46.83	+ 0.04
14	24	niet verwarmd	0.62398	46.80	+ 0.00⁵
17	4	gekookt	0.62193	47.04	+ 0.25
18	4	niet verwarmd	0.62407	46.78	— 0.01
19	18	17 niet gekookt, doorgeschud	0.62346	46.85	+ 0.06
20	18	18 nu gekookt	0.62150	47.09	+ 0.30
21	18	19, 4 uur op 60°, veel „Bodenkörper"	0.62297	46.91	+ 0.12
22	18	20, 4 uur op 60°, weinig „Bodenkörper"	0.61780	47.56	+ 0.77
23	18	22, toegevoegd eenige gr. CdI_2	0.62370	46.82	+ 0.03

[1]) gr. CdI_2 in 100 gr. der verzadigde oplossing.

Zooals uit Tabel I blijkt, heeft een vooraf gekookte oplossing een hoogere koncentratie, dan een niet gekookte. In duplikaatbepalingen

of bij hernieuwd opkoken wordt evenwel steeds een ander cijfer gevonden voor de koncentratie bij 30°.00 C. Ook het uiterlijk van oplossingen, die gekookt waren, was zeer verschillend. Sommige, welke na de verhitting snel waren gekoeld, kristalliseerden moeilijk uit en opaliseerden; na eenigen tijd schudden bij 30°.00 C. werden zij melkachtig. Voor het afpersen liet men de fleschjes eenigen tijd rechtop in den thermostaat hangen; soms zakte de troebeling dan snel uit, soms in 't geheel niet. Over het algemeen waren snel gekoelde oplossingen sterker melkachtig; zij zakten minder goed uit en gaven lager waarden voor het spec. volume (dus hooger koncentratie).

§ 5. De verschijnselen, die zich voordoen, kunnen kort aldus worden beschreven: Uitgaande van CdI_2 en water vindt men na korten tijd (4 à 5 uren) schudden het door HETTERSCHIJ bepaalde cijfer (0.62395, koncentratie 46.793 %) terug. Wordt echter het schudden langer voortgezet, dan stijgt de koncentratie zeer langzaam: *deze stijging houdt weken aan.* Oplossingen, die vooraf gekookt zijn, leveren waarden voor de koncentratie, die zeer uiteenloopen. Meestal zijn zij eenige tienden procenten te hoog, soms echter veel meer, ja, zij stijgen zelfs tot boven 2 %[1]). Voortgezet schudden kan *zoowel daling als stijging* der koncentratie tengevolge hebben, terwijl in beide gevallen een eindtoestand zelfs na weken niet wordt bereikt.

§ 6. In verband met hetgeen tot dusverre bekend is nopens de faktoren, die oplossings-evenwichten beheerschen, zou de oorzaak der beschreven verschijnsels kunnen worden gezocht in:

1. Den toestand der oplossing;
2. De fijnheid van verdeeling der vaste stof;
3. De aanwezigheid van meer dan eene modifikatie van het CdI_2;
4. De aanwezigheid van sporen verontreinigingen of ,,katalysatoren", die hun invloed doen gelden op de snelheid, met welke het evenwicht wordt bereikt, terwijl eventueel aan eene kombinatie van deze mogelijkheden behoort te worden gedacht.

§ 7. *Ad* 1. Men zou kunnen denken, dat bij het verwarmen der oplossing vóór het schudden evenwichtsverschuivingen optreden, die bij snelle afkoeling niet weer geheel teruggaan naar den met 30° korrespondeerenden evenwichtstoestand. Mocht dit gepaard gaan met verandering van het aantal ionen in de volume-eenheid en de soort der ionen, dan zou die invloed der voorverwarming kunnen blijken

[1]) D. i. 4 % wanneer men de koncentratie uitdrukt in gew. dln. zout op 100 gew. dln. *oplosmiddel*, zooals dit veelal gebruikelijk is.

uit bepaalde veranderingen in het elektrisch geleidingsvermogen der oplossing. Nader onderzoek leerde ons echter, dat dergelijke verandering *niet* optreedt.

Ook bestaat er dan veel kans, dat tengevolge der door de ionen teweeggebrachte elektrostriktie het volume der oplossing bij gegeven koncentratie afhankelijk zou zijn van hare thermische voorgeschiedenis. In dit geval zou dan ook de koncentratie der oplossing, afgeleid uit haar spec. volume (met behulp der door HETTERSCHY gevonden kromme, zie § 3) een andere waarde moeten vertoonen dan die, welke men bij direkte analyse vindt. Dit is echter, gelijk uit Tabel II blijkt, niet het geval.

TABEL II.

N°.	Schudduur	Behandeling	Spec. vol. bij 30°.00 C.	Konc. (berek.)	Konc. door analyse gevonden	
24	18 uur.	gekookt, daarna snel gekoeld	0.61693	47.67	47.69	47.68
170	weken.	gekookt, daarna gekoeld	0.62007	47.28	47.29	47.28

Proeven, uitgevoerd met oplossingen, die lang waren gekookt, gaven even wisselvallige resultaten als na korte verwarming, zoodat er aanwijzingen niet waren om ter verklaring der verschijnselen het optreden van reakties in de oplossing aan te nemen.

§ 8. *Ad* 2. De oplosbaarheid van een stof is eene funktie van hare korrelgrootte. Dit effekt valt echter binnen de fouten der analyse, tenzij de afmetingen der kristallen beneden eene relatief kleine waarde liggen. In een aantal gevallen [1]) heeft men inderdaad den invloed der korrelgrootte op de oplosbaarheid kunnen aantoonen. Ook hier, bij het CdI_2, zou de mogelijkheid bestaan, dat bij voortgezet schudden de soortelijk zware stof (5.7) steeds fijner werd gewreven, hetgeen dan stijgen der oplosbaarheid en moeilijk uitzinken in de stilstaande oplossing ten gevolge zou hebben. Zoo zou ook een gekookte oplossing, afhankelijk van de wijze van koelen, in min of meer fijn verdeelden vorm kunnen kristalliseeren, wellicht ook in een andere modifikatie, die deze eigenschap in sterker mate zou kunnen bezitten.

§ 9. Ten einde de juistheid dezer onderstelling te toetsen, hebben

[1]) W. OSTWALD, Zeitschr. für physik. Chemie **34**, 495 (1900); G. A. HULETT. Zeitschr. für physik. Chemie, **37**, 385 (1901); **47**, 357 (1904).

wij onderzocht, of er hooger koncentratie wordt bereikt, wanneer het schudden krachtiger plaats heeft, dan met behulp van een langzaam roteerende beweging. Doet men de fleschjes in den thermostaat steeds sneller wentelen, dan wordt de oplossing met den „Bodenkörper" eindelijk gecentrifugeerd: de vaste stof wordt niet meer door de oplossing heen en weer geschud.

Sterk heen en weer schudden wordt bereikt, wanneer men gebruik maakt van een toestel, waarin de lengte-as der fleschjes bij het schudden niet van richting verandert. Krachtig schudden heeft plaats wanneer men een draaiende beweging met behulp van een sterk ongelijkarmigen hefboom in een heen en weer gaande verandert. Wij hebben van zulk een toestel, dat in het laboratorium werd gekonstrueerd, en dat wij elders zullen beschrijven, gebruik gemaakt. De werking kan worden verhoogd door toevoeging van fijn kwartszand (uitgewasschen) aan de oplossing.

Omgekeerd zou, indien de boven gemaakte onderstelling juist ware, de koncentratie eener oplossing, die zoo rustig mogelijk wordt

TABEL III.

N°.	Vroeger N°.	Schudduur in uren	Behandeling	Spec. vol. der oplossing bij 30°.00 C.	Afwijking van de verzadigingskonc. in %
43	—	18 (W)	grof gekorrelde stof + water	0.62323	+ 0.09
48	43	72 (W)	schudden voortgezet	0.62428	— 0.04
55	48	48 (W)	„ „	0.62291	+ 0.13
56	55	18 (S)	krachtig geschud	0.62132	+ 0.34
54	—	18 (R)	gekookt	0.62305	+ 0.11
57	54	24 (S)	opnieuw gekookt	0.62291	+ 0.13
56	55	18 (S)	overgebracht in S	0.62132	+ 0.34
58	57	18 (S)	toevoeging van kwartszand	0.62300	+ 0.12
59	56	30 (S)	schudden voortgezet	0.62124	+ 0.34
61	—	18 (R)	grof gekorreld	0.62292	+ 0.13
62	—	18 (S)	„ „	0.62470	— 0.10
64	61	48 (R)	schudden voortgezet	0.62142	+ 0.32
63	62	48 (S)	„ „	0.62417	— 0.03
68	64	24 (S)	„ „	0.62158	+ 0.30
67	63	24 (R)	„ „	0.62437	— 0.05

geschud, i. e. die van een oplossing, welke door een roerder langzaam werd geroerd, zóó, dat de vaste stof niet van den bodem wordt opgewarreld, veel minder moeten stijgen. Ten slotte zou verwisseling der beschreven wijzen van behandeling van oplossingen ook aanleiding moeten geven tot verwisseling van de verkregen resultaten.

In Tabel III zijn de uitkomsten der voornaamste, volgens deze schema's uitgevoerde, bepalingen samengevat. Hierin beteekent *W*, dat er zeer rustig in de oplossing is geroerd (met een roeder volgens Witt); *R*, dat het schudden op de gewone wijze (roteeren) met het toestel in § 3 bedoeld, heeft plaats gehad, terwijl *S* aanduidt, dat er zeer heftig is geschud met het toestel, dat wij elders zullen beschrijven.

Bij deze Tabel moge het volgende worden opgemerkt: Hoewel een enkelen keer (nos. 55—56) het krachtiger schudden een groote toeneming der koncentratie tengevolge had, werd daarentegen ook meer dan eens gevonden, dat bij eenzelfde preparaat het intensiever schudden minder hooge cijfers levert, dan het gewone schudden (wenteling der fleschjes). De resultaten zijn zeer grillig en blijkbaar heeft dit een geheel andere oorzaak dan de fijnheid van verdeeling van het CdI_2; op zijn hoogst speelt deze eene zeer ondergeschikte rol.

§ 10. *Ad* 3 *en* 4. Gelijk het onderzoek, beschreven in de voorafgaande verhandeling, aantoont, kan CdI_2 inderdaad in meer dan eene modifikatie optreden.

Speciaal van belang was hierbij de omstandigheid, dat de gevonden, monotrope, tweede (β-)vorm, in aanraking met vloeistoffen, die de stof wèl bevochtigen, maar haar toch niet in duidelijk aantoonbare hoeveelheid oplossen, zich snel stabiliseert, terwijl zij dit in aanraking met water (resp. met CdI_2-oplossing) slechts langzaam doet. Dit laatste blijkt uit het feit, dat preparaten van CdI_2, verkregen door indampen van de oplossing op het waterbad, een spec. gewicht bezitten, belangrijk lager dan dat der stabiele (α) modifikatie. Ook wanneer een dergelijk preparaat gedurende langen tijd (weken) bij kamertemperatuur in de bij die temperatuur verzadigde oplossing aan zichzelf wordt overgelaten, blijft zijn spec. gew. nog belangrijk lager dan dat van de stabiele (α) modifikatie. Het mocht dan ook waarschijnlijk worden geacht, dat uit eene gekookte (bij 30° C. dus oververzadigde) oplossing, vooral bij snel koelen of koelen tot lage temperatuur, zich een mengsel van α- en β-CdI_2 zou afscheiden, hetgeen dan tengevolge zou moeten hebben, dat de oplossing bij 30°.00 C. eene te hooge koncentratie zou vertoonen. De daarna bij verder schudden optredende koncentratieverandering zou dan kunnen

samenhangen met de snelheid, met welke de eventueel nog aanwezige β-vorm in oplossing gaat en de α-vorm uitkristalliseert, m.a.w. met de stabilisatiesnelheid van de metastabiele β-modifikatie.

§ 11. Ten einde hieromtrent zekerheid te verkrijgen, werd nu onderzocht, of snel koelen of afkoelen tot lage temperatuur de koncentratie-afwijkingen der bij 30°.00 C. verzadigde oplossing grooter deed uitvallen. De snelheid, met welke werd gekoeld, oefende niet invloed, wel echter oogenschijnlijk de temperatuur, op welke de oplossing na het koken werd gebracht, aleer men haar bij 30°.00 C. deed verder schudden.

Het is echter slechts mogelijk *die* oplossingen zonder ontijdig kristalliseeren op lager temperatuur af te koelen, die niet te sterk oververzadigd zijn en weldra bleek, dat de temperatuur, op welke men afkoelde, slechts bijzaak, *de hoeveelheid „Bodenkörper" hoofdzaak* was. Dit trad toevallig sterk aan den dag bij proef 86, bij welke zich na het afkoelen *zeer weinig* „Bodenkörper" had gevormd. De oververzadiging na 't schudden bij 30°.00 C. bleek 1.27°/₀ te bedragen. Toen daarna een paar oplossingen van bekende koncentratie opnieuw op 100° C. werden verwarmd, na voorafgaande verdunning, bleek in alle gevallen de oververzadiging na het schudden bij 30°.00 C. sterker te zijn geworden. (Verg. Bepaling nos. 85—88—92; 84—89—91, 90—93 in Tabel IV.

TABEL IV.

N⁰.	Vroeger N⁰.	Schudduur in uren	Behandeling	Spec. vol. der opl. bij 30°.00 C.	Afwijking v/d verz. koncentratie in °/₀
85	—	18	gekookt	0.62145	0.31
88	85	24	na verdunnen gekookt	0.61640	0.94
92	88	20	na verdunnen gekookt, daarna in ijs gekoeld	0.61317	1.33⁵
84	—	18	gekookt	0.62193	0.25
89	84	24	na verdunnen gekookt	0.61766	0.78
91	89	20	na verdunnen gekookt, daarna in ijs gekoeld	0.61305	1.35
90	—	20	gekookt	0.62256	0.17⁵
93	90	20	na verdunnen gekookt, daarna in ijs gekoeld	0.61670	0.90

Bij de bepalingen 91 en 92 bleek het noodig, ten einde het kristalliseeren zonder enten in te leiden, in ijs af te koelen.

§ 12. Ten einde zekerheid te verkrijgen, dat ook de temperatuur op welke werd afgekoeld, hier een rol niet speelde, werd na het schudden bij 30°.00 C. aan deze sterk oververzadigde oplossingen, die alle zeer weinig „Bodenkörper" bevatten, een geringe hoeveelheid vast CdI_2 toegevoegd. Daarna werd het schudden bij 30°.00 C. voortgezet. Het bleek, dat de koncentratie der oplossingen *sprongsgewijze met het toevoegen van Bodenkörper daalde*, alsof inderdaad *de koncentratie der oplossing een funktie was van de hoeveelheid „Bodenkörper"*. Tabel V bevat de aldus gevonden resultaten.

TABEL V.

N°.	Vroeger N°.	Schudduur in uren	Behandeling	Spec. vol. der opl. bij 30°.00 C.	Oververzadiging in %
94	—	18	gekookt	0.61678	0.89
98	94	48	0.3 gr. CdI_2 toegevoegd	0.61723	0.83
102	98	24	0.3. gr. CdI_2 toegevoegd	0.61743	0.81
105	102	24	groote hoev. CdI_2 toegevoegd	0.62152	0.30^5
108	105	24	groote hoev. CdI_2 toegevoegd	0.62177	0.27

§ 13. Om nu vast te stellen, of twee oorspronkelijk identieke oplossingen hetzelfde resultaat leveren, wanneer men ze verder in elk opzicht op identieke wijze behandelt, m. a. w. om te onderzoeken, of de verkregen cijfers reproduceerbaar zijn, werd de zooeven (§ 12) beschreven proef herhaald met twee zooveel mogelijk identieke oplossingen, die als volgt werden verkregen: Ongeveer 100 c.c. van een oplossing, die ± 48.5 % CdI_2 bevatte, werd, nadat de „Bodenkörper" door verwarmen geheel in oplossing was gebracht, over twee schudfleschjes verdeeld. Beide fleschjes werden in ijs gekoeld, waarbij in beide een zeer geringe hoeveelheid vaste stof zich afscheidde (nos. 103 en 104). Na 18 uren schudden bij 30°.00 C. vond men voor het spec. vol. 0.61253 resp. 0.61239, hetgeen met een surplus boven de verzadigingskoncentratie van 1.41^5 resp. 1.43^0 % overeenkomt. Dat er geringe verschillen in koncentratie ook thans nog optreden, behoeft niet te verwonderen, daar de hoeveelheid vaste stof, die zich bij het koelen afzet, binnen zekere grenzen toch nog eene willekeurige is. Na afloop dezer proef brachten wij den „Bodenkörper" in beide fleschjes door verwarmen in oplossing, vermengden de beide oplossingen, voegden eenig vast zout toe, dat eveneens in oplossing werd gebracht, verdeelden de aldus ontstane oplossing wederom over twee fleschjes,

en koelden beide in ijs. Thans zette zich bij het koelen in beide fleschjes een grootere hoeveelheid vaste stof af dan in de voorafgaande proef: men mocht dus verwachten, dat bij het schudden bij 30°.00 C. de koncentratie der oplossing lager zou worden gevonden dan bij de vorige proef, waar de hoeveelheid „Bodenkörper" een geringere was. Inderdaad bleek dit zoo te zijn. Na 24 uren werd gevonden: Spec. vol. 0.61444 resp. 0.61470, hetgeen met een surplus boven de verzadigingskoncentratie van 1.18 resp. 1.14^5 °/₀ overeenkomt. Wijkt men van de identieke behandeling der oplossingen af, dan uit dit zich onmiddellijk in een uiteenloopen der bedragen van het surplus, gelijk uit de volgende proef blijkt: De vaste stof van n°. 106 (Tabel VI) werd door verwarming *bijna* geheel in oplossing gebracht, en daarna onmiddellijk bij 30°.00 C. geschud, terwijl de inhoud van n°. 107 door verwarming *geheel* in oplossing werd gebracht en daarna in ijs werd gekoeld. Daarop volgde schudden bij 30°.00 C. Nu werd gevonden na 20 uren schudden 1.13 resp. 1.34 °/₀ surplus. Tabel VI bevat een overzicht der resultaten.

TABEL VI.

N°.	Vroeger N°.	Schudduur in uren	Behandeling	Spec. vol. der opl. bij 30°.00 C.	Surplus in °/₀
103	100	18	na mengen van 100 en 101, gekookt, verdeeld en in ijs gekoeld	0.61253	1.41^5
104	101	18		0.61239	1.43
106	103	24	na mengen van 103 en 104 werd CdI_2 toegevoegd, daarna koken, verdeelen en in ijs koelen	0.61444	1.18
107	104	24		0.61470	1.14^5
109	106	20	verwarmd, totdat de vaste stof bijna geheel in opl., daarna geschud	0.61483	1.13
110	107	20	verwarmd, totdat de vaste stof geheel in opl., daarna in ijs gekoeld	0.61317	1.34

Ten gevolge van de sterkere oververzadiging zal zich bij het koelen een grootere hoeveelheid „Bodenkörper" afzetten. Dit heeft ten gevolge (zie Tabel V), dat de koncentratie der oplossing bij het schudden bij 30°.00 C. sterker zal moeten dalen, dan bij aanwezigheid van een geringere hoeveelheid vaste stof.

§ 14. Is nu in deze schudfleschjes CdI_2 gedeeltelijk in den β-vorm aanwezig? Mocht zulks het geval zijn en hangen de hooge koncen-

tratiecijfers hiermede samen, dan moet deze zelfde „Bodenkörper", in aanraking gebracht met een minder gekoncentreerde CdI_2-oplossing bij 30°.00 C. in oplossing treden en de koncentratie doen toenemen en wel op zijn minst totdat zij de waarde heeft bereikt, die zij eerst heeft vertoond, toen de oplossing in aanraking was met dien „Bodenkörper". Ten einde na te gaan, of dit verschijnsel inderdaad intreedt, werd eene oplossing, die een surplus van 0.89 °/₀ vertoonde, (spec. vol. bij 30°.00 C. 0.61677) met 1 cc. water verdund. Na eenige oogenblikken omschudden werd onmiddellijk haar koncentratie bepaald: men vond een surplus van 0.25⁵ °/₀. (spec. vol. 0.62191). Nadat zij 18 uren bij 30°.00 C. was geschud, bedroeg het surplus 0.26 °/₀, (n°. 134, spec. vol. 0.62186) *en was dus niet veranderd.* Een volkomen daarmede vergelijkbare proef bij 0°.0 C. uitgevoerd, gaf hetzelfde resultaat. „Bodenkörper" was daar in aanraking met een oplossing, die bij 0°.0 C. 2.10 °/₀ oververzadigd was. Onmiddellijk na verdunning met 2.5 c.c. ijswater bedroeg het surplus 0.62°/₀, na 18 uur schudden bij 0°.0 C. bedroeg het 0.61 °/₀. Dit beteekent dus, *dat de „Bodenkörper" in het geheel niet in oplossing gaat in een oplossing, die, nadat deze vaste stof er gedurende* 24 *uren mede is geschud, sterk is verdund.*

Maar dan vervalt ook elke reden om de gevonden hooge koncentratiecijfers toe te schrijven aan een *evenwicht* met eenen „Bodenkörper", die gedeeltelijk uit een metastabielen vorm bestaat, en die juist daarom een grootere oplosbaarheid bezit. Het verschijnsel maakt veeleer den indruk, dat oplossingen, binnen zekere grenzen in willekeurige mate oververzadigd, in aanraking met vaste stof *niet* kristalliseeren, *dat de vaste stof dus niet als kern werkt.*

§ 15. Is dit nu een eigenschap, die alleen de β-modifikatie van CdI_2 vertoont, en van welke wij dan zouden onderstellen, dat zij zich na koken en snel afkoelen uit de oververzadigde oplossing vormt, of heeft ook de stabiele α-vorm dezelfde eigenschap? Ten einde dit uit te maken, werden twee oplossingen door inweging bereid, die beide eene koncentratie van 45.60°/₀ bezaten, een waarde ongeveer 1.5 °/₀ hooger dan de verzadigingskoncentratie bij 0°.0 C. In de eene oplossing was de vaste stof *geheel* in oplossing gebracht door verwarmen tot haar kookpunt, in de andere door schudden bij ± 40° C. Daarna werden beide bij 0°.0 C. geschud. Na 1½ uur had zich in beide „Bodenkörper" *niet* gevormd. Nu voegde men aan elk der oplossingen 100 mgr. α-CdI_2 toe en zette het schudden bij 0°.0 C. gedurende 18 uren voort. Het spec. vol. bedroeg toen 0.63453 resp. 0.63431 terwijl de bij 0°.0 C. verzadigde oplossing

het spec. vol. 0.64577 bezit. Het surplus bedroeg dus bij 0°.0 C. 1.39^5 resp. 1.42 %.

Deze proef leert ons, *dat ook de stabiele modifikatie, toegevoegd aan eene sterk oververzadigde oplossing, kernwerking bijna niet oefent.*

Nadat aan elk der oplossingen opnieuw 1 gr. α-CdI_2 was toegevoegd en deze wederom gedurende 24 uren waren geschud, vond men voor het spec. vol. 0.63569 resp. 0.63569, hetgeen met een surplus van 1.25 % overeenkomt. Eene volgende toevoeging van 1 gr. α-CdI_2 aan elk der fleschjes en 24 uren schudden deed het surplus dalen tot 1.15^5 resp. 1.16 %.

Over langen tijd genomen, werkt de vaste stof wel degelijk als kern. Sterk oververzadigde oplossingen vertoonen bij voortgezet schudden steeds eene afneming der oververzadiging. Zoo bedroeg b.v. bij de laatstgenoemde oplossingen na 4 weken schudden het surplus nog slechts 0.37^5 resp. 0.35^5 %.

§ 16. Uit het voorafgaande blijkt, dat de vaak sterke overschrijding der verzadigingskoncentratie bij oplossingen van CdI_2 in water (bereid door verwarmen der oplossing, totdat de „Bodenkörper" geheel of bijna geheel is verdwenen), die in bepaalde gevallen meer dan 2 % bedroeg, op rekening moet worden gesteld, nòch van de oorzaken, onder 1 en 2 beschreven, nòch van die onder 3 genoemd. In eerste instantie is zij niet anders dan een gevolg van het onwerkzaam zijn als kern van de vaste stof, resp. van haar sterk vertraagde werkzaamheid als zoodanig. Welke de verklaring is van die geringe aktiviteit, zal later blijken.

§ 17. Thans vraagt een tweede verschijnsel onze aandacht: gaat men uit van water en CdI_2 en schudt deze bij konstante temperatuur (b.v. 30°.00 C.) dan neemt de koncentratie der oplossing bij voortgezet schudden steeds toe. Na 4 of 5 uren bereikt men eene waarde, welke in den regel niet meer dan 0.01 % afwijkt van die, door Hetterschij gevonden. Zet men het schudden voort, dan wordt de afwijking na 18 uren 0.04 à 0.05 % en stijgt verder met den tijd zeer langzaam. Na eenige weken schudden kan zij de waarde 0.16 % bereiken.

Ook oplossingen, die vóór het schudden waren gekookt en daarna door verdunnen met water het grootste deel van haar surplus hadden verloren, maar toch nog oververzadigd waren, vertoonden eene toeneming in de koncentratie bij voortgezet schudden. Zoo b.v. de oplossing in proef 134, die na drie dagen 0.30, drie weken later 0.44 % te hoog in koncentratie bleek te zijn. Zeer eigenaardig is

het verschijnsel, dat bij aanwezigheid van een groote hoeveelheid „Bodenkörper" een oplossing, die gedurende 20 min. op 60° C. was verwarmd en daarna gedurende 3 uren bij 30°.00 C. was geschud, hetzelfde cijfer voor de koncentratie leverde als zij vóór de verwarming op 60° had gegeven, terwijl daarna langdurig voortgezet schudden toch weer aanleiding gaf tot een nieuwe toeneming der koncentratie.

Men zou dit gedrag kunnen verklaren door aan te nemen, dat β-CdI_2 aanwezig is, dat dit zeer langzaam in oplossing gaat, terwijl tevens de boven besproken eigenschap van α-CdI_2 zich zou moeten doen gelden om in aanraking met oververzadigde oplossingen deze niet te doen kristalliseeren.

§ 18. Toetsing van de juistheid dezer verklaring was mogelijk, daar het ons gelukt was (zie de voorafgaande verhandeling) kadmiumjodide in goede opbrengst te bereiden als mengsel der α- en β-modifikatie, waarin een niet onbelangrijk bedrag van den β-vorm aanwezig was.

Mocht de boven gegeven verklaring juist zijn, dan moet een dusdanig α-β-mengsel, toegevoegd aan eene normaal verzadigde CdI_2-oplossing ceteris paribus de koncentratie van deze sneller doen stijgen, aangezien de oplossing dan in aanraking is met eene belangrijk grootere hoeveelheid β-CdI_2 dan anders het geval is.

Ten einde te onderzoeken, of dit verschijnsel inderdaad intreedt, hebben wij door inweging eene oplossing van de normale verzadigingskoncentratie bij 30°.00 C. bereid (46.79 %). Nadat de vaste stof geheel in oplossing was gebracht, voegden wij 20 gram „*bloem* van kadminmjodide" (zie de voorafgaande verhandeling) toe. Daarna werd de oplossing gedurende 3 uren bij 30°.00 C. geschud.

Het spec. vol. bedroeg toen 0.62369, korrespondeerende met een surplus van 0.03%. Na 18 uren verder schudden bedroeg het 0.02 %, tien dagen later, terwijl het schudden gedurende dien tijd was voortgezet, 0.02^5 %.

Tegen onze verwachting was de stijging in koncentratie niet slechts niet grooter dan gewoonlijk, maar was zij zelfs *geheel uitgebleven*. Daarmede vervalt de mogelijkheid, aan de aanwezigheid van β-CdI_2 eene rol toe te kennen bij de verklaring van het in den aanhef van § 17 beschreven verschijnsel. De gezochte verklaring ligt dan ook, gelijk aanstonds zal blijken, in geheel andere richting.

§ 19. Daar bij gebruik van CdI_2, bereid uit zuiver metallisch kadmium „KAHLBAUM" (verontreiniging 0.005 %), geresublimeerd jodium en zorgvuldig gedistilleerd water, de beschreven stijging in

koncentratie wèl intrad, terwijl bij gebruik van het daaruit bereide *bloem* van kadmiumjodide het verschijnsel uitbleef, rijst de vraag of wellicht stoffen, zij het dan ook in uiterst geringe koncentratie, haar invloed deden gelden, die bij de bereiding van het *bloem* aan het oorspronkelijk materiaal waren onttrokken. De volgende overweging wees ons den weg tot verder onderzoek: na het schudden van kadmium met jodium en water vindt men steeds een uiterst geringe hoeveelheid $Cd(OH)_2$, ongeveer 1 gram bij vorming van 1 kilo CdI_2, op den bodem der flesch. Zij kan door filtreeren van de gekoncentreerde CdI_2-oplossing gemakkelijk daarvan worden gescheiden, aleer deze laatste ter bereiding van het vaste zout wordt ingedampt. De joodkadmium-oplossing is dus verzadigd aan $Cd(OH)_2$ bij de temperatuur bij welke het schudden op de schudmachine is uitgevoerd. Het feit, dat het hydroxyd in „statu nascendi" met de CdI_2-oplossing in aanraking is, kan zeer bevordelijk wezen aan het gemakkelijk overgaan in de oplossing.

In water lost $Cd(OH)_2$ slechts zeer weinig op, maar toevoeging van zouten, speciaal van jodiden, doet de oplosbaarheid sterk toenemen. Er bestaan echter alleen gegevens omtrent die oplosbaarheid in oplossingen der alkalijodiden [1]).

Onze *afgefiltreerde* CdI_2-oplossing bevat dus eenig hydroxyd. Mocht nu onze boven gegeven opvatting nopens de werking van het hydroxyd bij het stijgen der koncentratie van de CdI_2-oplossingen inderdaad juist zijn, dan zou men uit de beschreven proeven moeten konkludeeren, dat eenige malen omkristalliseeren niet voldoende is, om de geringe hoeveelheid hydroxyd aan het CdI_2 te onttrekken.

Dat het door ons bereide CdI_2 een zeer zuiver preparaat is — de zuiverheid der materialen bij de bereiding gebruikt, (zie § 2), maakt dit reeds zeer waarschijnlijk, — bleek ook uit de qualitatieve analyse, die Prof. SCHOORL welwillend voor ons heeft uitgevoerd, maar de aanwezigheid van $Cd(OH)_2$ kon daarbij uit den aard der zaak niet blijken.

Mocht het $Cd(OH)_2$ bij onze oplosbaarheidsproeven inderdaad eene rol hebben gespeeld, dan zou men anderzijds mogen verwachten, dat $Cd(OH)_2$, met *opzet* aan de niet vooraf verwarmde CdI_2-oplossingen toegevoegd, sneller dan vroeger hooge koncentratiecijfers bij 30°.00 C. zou leveren. Uit hetgeen volgt, zal blijken, dat beide onderstellingen met de feiten strooken.

§ 20. Een groote hoeveelheid CdI_2 (600 gr.) werd drie malen uit

---

[1]) BERSCH, Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 383 (1891).

water omgekristalliseerd, steeds met terzijdestelling van ruime hoeveelheden moederloog. Het resulteerende preparaat leverde na schudden met water bij 30°.00 C. (gedurende 5 uren) eene oplossing, welker koncentratie 0.01°/₀ beneden de verzadigingskoncentratie lag. Na 18 uren schudden was er een surplus van 0.05 °/₀, na voortzetten van het schudden gedurende 10 dagen bedroeg het 0.10 °/₀. Door de voorafgaande behandeling is dus uit het CdI_2 het hydroxyd niet verwijderd. Daarentegen bevatte eene onverzadigde oplossing, die met vast CdI_2 en overmaat $Cd(OH)_2$ was geschud, na 18 uren een surplus van 0.11 °/₀ (spec. vol. 0 62306), na 48 uren 0.19°/₀ (spec. vol. 0.62241), na nogmaals 24 uren schudden 0.22°/₀ (spec. vol. 0.62220) en na voortzetten van het schudden gedurende nogmaals 10 dagen 0.28°/₀ (spec. vol. 0.62174).

Wij moeten dus de langzame toeneming in koncentratie van oplossingen, die in aanraking met „Bodenkörper" worden geschud, toeschrijven aan de aanwezigheid van uiterst geringe hoeveelheden $Cd(OH)_2$ in het preparaat[1]).

§ 21. Hiermede is nu tevens de verklaring gevonden van het feit, dat oververzadigde oplossingen van CdI_2, zelfs wanneer zij in aanraking zijn met de vaste stof, oververzadigd blijven. Hetzij, dat het vaste jodide zich uit de oplossing heeft gevormd, hetzij het aan de oververzadigde oplossing wordt toegevoegd, steeds zal het hydroxyde, dat in oplossing aanwezig is, door het CdI_2 worden geadsorbeerd en verdere kristallisatie beletten. [2])

Geheel hiermede in overeenstemming bleek nu, dat, indien eene oplossing van *bloem* van CdI_2 in water, die bij 30°.00 C. 2 °/₀ oververzadigd [3]) en door koken gedurende enkele minuten geheel van vaste stof was bevrijd, bij 30°.00 C. werd geschud, reeds na korten tijd begon te kristalliseeren. Na 4 uur schudden bedroeg het spec. vol. 0.62427, hetgeen korrespondeert met eene koncentratie 0.04 °/₀ lager dan die, welke

[1]) Dat het hydroxyd in de CdI_2-oplossing overgaat, vindt wellicht zijn verklaring in de vorming van komplexe ionen, terwijl anderzijds het opaliseeren van sommige onzer oplossingen, zoomede het feit, dat deze zeer langzaam helder worden, wanneer men ze rustig laat hangen, op peptisatie van het hydroxyde wijst onder den invloed der Cd-ionen der oplossing, analoog met hetgeen Thos. Graham b.v. heeft gevonden in het geval van ijzerhydroxyde. Phil. Trans. Roy. Soc. London **151**, 183 (1861); ook Lieb. Ann. **121**, (Neue Reihe) 1 (1862).

[2]) Dat hier eene *adsorptie*, niet een *omhulling* der deeltjes een rol speelt, volgt uit het feit, dat het *in oplossing gaan* van CdI_2, ook bij aanwezigheid van het hydroxyde, door dit laatste niet wordt belemmerd.

[3]) D. i. eene oververzadiging van ongeveer 4°/₀, wanneer men de oplosbaarheid uitdrukt in gew. dln. vaste stof op 100 gew. dln. water.

Hetterschij daarvoor heeft gevonden. Een tweede preparaat „*bloem*" leverde na $5\frac{1}{2}$ uur schudden bij 30°.00 C. een oplossing, welker spec. vol. 0.62407 bedroeg, hetgeen overeenkomt met eene koncentratie, 0.01 %, lager dan die, door Hetterschij gevonden. Na 18 uren schudden bedroeg het spec. vol. 0.62413 en na 10 dagen 0.62403, korrespondeerende met 0.02 resp. 0.01 % geringer koncentratie dan die, door Hetterschij gevonden. Liet men de oplossing rustig staan, dan werd zij spoedig geheel helder (vergel. § 4). Bij afwezigheid van $Cd(OH)_2$ blijft dus zelfs de geringste oververzadiging uit, terwijl evenmin het optreden van kernen den geringsten tegenstand ondervindt.

§ 22. Daar de proeven hebben geleerd, dat het $Cd(OH)_2$ eerst na langen tijd (4 à 6 uren) in weegbare hoeveelheid in oplossing begint te treden, rijst de vraag, of het niet mogelijk zoude zijn aan een preparaat, waarin zich $Cd(OH)_2$ bevindt, door korten tijd uitloogen met water het CdI_2 te onttrekken. Het resteerende CdI_2 zou dan het $Cd(OH)_2$ in geadsorbeerden vorm blijven vasthouden. Mocht zulks het geval zijn, dan zou de aldus verkregen oplossing van CdI_2 door indampen een preparaat moeten leveren, dat nu, bij schudden met water, na langen tijd een surplus niet meer zou geven, indien ten minste niet door het indampen zelf nieuw $Cd(OH)_2$ werd gevormd. Dit zou allicht onder den invloed van nog aanwezige sporen van $Cd(OH)_2$ het geval kunnen zijn.

Ten einde deze onderstellingen te toetsen hebben wij de volgende proeven uitgevoerd:

a. Men loogt een groote hoeveelheid CdI_2 gedurende ± 10 minuten met water uit, filtreert de oplossing van de groote hoeveelheid „Bodenkörper" af en dampt de vloeistof op het waterbad in. De aldus ontstane vaste stof wordt in groote overmaat toegevoegd aan een oplossing, die men door uitloogen van een nieuwe hoeveelheid CdI_2 gedurende ± 10 minuten heeft bereid. Na schudden bij 30°.00 C. gedurende 90 uren werd gevonden: spec. vol. 0.62323, korrespondeerende met een surplus van 0.09 %. Nadat het schudden nog 9 dagen was voortgezet, bleek het spec. vol. 0.62326 te zijn, het surplus dus 0.08^5 %. Weliswaar is ook hier het surplus weder opgetreden, maar in iets geringer mate dan vroeger (§ 17) en bovendien stijgt het niet met voortgezet schudden, hetgeen dus op een geringer gehalte aan $Cd(OH)_2$ van het nieuwe preparaat wijst.

b. In overeenstemming met hetgeen gevonden werd bij *bloem* van CdI_2, waar $Cd(OH)_2$ ontbrak, dat n.l. eene oververzadigde oplossing van CdI_2 hare oververzadiging na korten tijd en zelfs, wanneer er

slechts weinig „Bodenkörper" aanwezig is, verliest, zou men bij preparaten, aan welke op de in deze § beschreven wijze het $Cd(OH)_2$ is onttrokken, hetzelfde verschijnsel moeten wachten. Om dit nader te bestudeeren, hebben wij in een fleschje eene oplossing gebracht, verkregen door uitloogen van CdI_2, benevens zooveel vast, (door indampen van *uitgeloogd* CdI_2 verkregen), dat na oplossen van die vaste stof door verwarmen, de oververzadiging bij 30°.00 C. ongeveer 1.4 °/₀ bedroeg. Na schudden bij die temperatuur gedurende 2 uren bedroeg het spec. vol. 0.61360 (surplus = 1.28 °/₀). Ook hier is de blijkbaar nog aanwezige, geringe hoeveelheid $Cd(OH)_2$ voldoende om de eveneens zeer geringe hoeveelheid „Bodenkörper" te immuniseeren. Na 90 uren schudden bedroeg het spec. vol. 0.61536 (surplus = 1.06 °/₀), na 9 dagen 0.61673 (surplus = 0.90 °/₀).

§ 23. In verband met het voorafgaande rijst de vraag, of wellicht de vorming van $Cd(OH)_2$ steeds bij het indampen van CdI_2-oplossingen op het waterbad plaats heeft en dit de reden is, dat het bovenbeschreven uitloogen niet doel treft. Dat zulks inderdaad het geval is, blijkt uit de volgende proeven:

De oplossing met „Bodenkörper", afkomstig van de bepaling, die in § 21 in de eerste plaats is beschreven (spec. vol. 0.62427), die dus bereid was uit *bloem* van CdI_2 en water, werd, nadat de vaste stof door verwarmen en verdunnen geheel in oplossing was gebracht, op het waterbad ingedampt. Daarna volgde droging bij 100° gedurende een nacht. Wij bereidden van dit preparaat een oplossing, welke ± 1.4°/₀ oververzadigd was, terwijl men zorg droeg, dat slechts een *geringe* hoeveelheid „Bodenkörper" bij 30°.00 C. aanwezig bleef. Na 4 uren schudden bij die temperatuur bedroeg het spec. vol. 0.61303 (surplus = 1.35°/₀), waaruit duidelijk blijkt, dat door het indampen op het waterbad een voldoende hoeveelheid hydroxyd is ontstaan om de vertraging der kristallisatie te voorschijn te roepen.

Na toevoegen van 1 gr. *bloem* van CdI_2 bedroeg na 30 uren schudden het spec. vol. 0.61686 (surplus = 0.88°/₀), na 6 dagen voortgezet schudden 0.61956 (surplus = 0.54°/₀). De groote achteruitgang in koncentratie wijst er op, dat slechts een zeer geringe hoeveelheid hydroxyd is ontstaan.

§ 24. Het boven meegedeelde bevindt zich in volkomen overeenstemming met de door ROBERT MARC en zijn medewerkers [1])

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 385 (1908); **67**, 470 (1909); **68**, 104 (1909); **73**, 685 (1910); **75**, 710 (1911); **79**, 71 (1912); **81**, 641 (1913). Zie speciaal aldaar in de derde mededeeling pag. 109.

beschreven verschijnsels, bij welke echter anorganische verontreinigingen (zouten) veel geringer invloed op het kristallisatieproces van zouten bleken te oefenen dan organische kleurstoffen (kolloïden). Hydroxyden werden dan ook niet door MARC onderzocht, maar juist van deze (ten minste van die der zware metalen) mag worden verwacht, dat zij zich in hun gedrag nauw bij dat der genoemde kleurstoffen zullen aansluiten.

§ 25. Ook het gedrag van waterige $Pb(NO_3)_2$-oplossingen hebben wij in de beschreven richting bestudeerd. Dit zout leent zich bizonder tot een dergelijk onderzoek. Evenmin als van CdI_2 zijn van loodnitraat hydraten bekend, terwijl ten gevolge van de groote oplosbaarheid en het hooge spec. gew. der vaste stof de toepassing der pyknometrische methode bij het analyseeren der oplossingen hier even nauwkeurig is als bij het CdI_2. Bovendien was het hier zeer gemakkelijk, eerst de oplossingen van het zuivere nitraat te onderzoeken en deze daarna systematisch met het hydroxyde te verontreinigen.

§ 26. Het nitraat hebben wij bereid door oplossen van lood „KAHLBAUM" (verontreiniging 0.001 % koper, benevens 0.0006 % ijzer[1]) in salpeterzuur, dat voor andere doeleinden met groote zorg was gereinigd. Het preparaat werd zoolang uit water omgekristalliseerd, totdat het op kongo-rood niet meer zuur reageerde. Daarna volgde droging boven zwavelzuur in een vakuum-exsikkator, daar droging bij hooger temperatuur van een vochtig preparaat tot ontleding aanleiding geeft[2]).

De bij 30°.00 C. verzadigde oplossing bleek een spec. vol. te bezitten van 0.67860 resp. 0.67870. Beide bepalingen werden verricht met oplossingen, ontstaan door schudden van water met ruime overmaat $Pb(NO_3)_2$ gedurende 18 uren.

§ 27. Het gedrag van oververzadigde loodnitraatoplossingen, in aanraking met een zeer geringe hoeveelheid „Bodenkörper" hebben wij als volgt onderzocht:

Men brengt in een schudfleschje zooveel van het zout en water, dat, wanneer alles door verwarmen in oplossing is gegaan, de oververzadiging bij 30°.00 C. ongeveer 0.2 % bedraagt. Daarna schudt men bij deze temperatuur.

Reeds na korten tijd *trad kristallisatie in*; er vormen zich dus

[1]) MYLIUS, Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 407 (1912).

[2]) BAEKELAND, Journ. Americ. Chem. Soc. **26**, 391 (1906).

zelfs uit deze zwak oververzadigde oplossing spontaan kernen. Na 4 uren schudden bedroeg het spec. vol. der oplossing 0.67857, d. w. z. binnen de fouten der proef was de waarde van het spec. vol. der *verzadigde* oplossing bereikt.

§ 28. Ten einde uit de spec. vol. der oplossingen tot hare koncentratie te kunnen besluiten, hebben wij van twee oplossingen, welker koncentratie door inwegen was vastgelegd, het spec. vol. (bij 30°.00 C.) bepaald.

Daarbij werd gevonden:

Koncentratie 38.80 %: spec. vol. 0.68017.
„ 37.98 %: spec. vol. 0.68628.

Uit deze cijfers volgt, in verband met de waarde van het spec. vol. der verzadigde oplossing (zie § 26), dat deze eene koncentratie heeft van 39.00 %.

§ 29. Den invloed van $Pb(OH)_2$ hebben wij als volgt bestudeerd: Aan ongeveer 80 gr. der heldere, bij 30°.00 C. verzadigde $Pb(NO_3)_2$-oplossing werden eenige tientallen milligrammen versch geprecipiteerd $Pb(OH)_2$ toegevoegd en bovendien 1 gr. $Pb(NO_3)_2$. Dit zoowel als het hydroxyde brachten wij door verwarmen geheel in oplossing. Daarna werd gedurende 5 uren bij 30°.00 C. geschud. Het spec. vol. der oplossing bedroeg toen 0.67670, na 18 uren langer schudden 0.67688, welke cijfers overeenkomen met een surplus van 0.26 resp. 0.23^5 %.

Toevoegen van eenig vast $Pb(OH)_2$ (0.2 gr.) en opnieuw opkoken, afkoelen, waarbij een soortgelijke opalescentie werd waargenomen, als bij de overeenkomstige behandeling der CdI_2-oplossingen, leverde een oplossing, die na 5 uren schudden bij 30°.00 C. een spec. vol. 0.67144 vertoonde (= 0.97 % surplus); 18 uren later bedroeg dit 0.67463 (= 0.54% surplus) en wederom 48 uur later 0.67532 (= 0.45% surplus).

§ 30. Ten einde een indruk te verkrijgen, met welk bedrag het $Pb(OH)_2$ aan dit surplus deelneemt, voegde men aan ± 50 cc. van eene onverzadigde oplossing vast loodnitraat en 0.71 gr. $Pb(OH)_2$ (te voren op 150° gedroogd) toe.

Na 4 uren schudden bedroeg het spec. vol. der oplossing 0.67644 (surplus = 0.30), na 24 uren voortgezet schudden 0.67635, 18 uren later 0.67644.

[1]) De koncentraties zijn ook hier uitgedrukt in gew. dln. zout op 100 gew. dln. der verzadigde oplossing.

Het $Pb(OH)_2$ wordt dus door de bij 30°.00 C. verzadigde loodnitraatoplossing tot zoodanig bedrag opgelost, dat het spec. vol. afnam van 0.67866 tot 0.67644, hetgeen (indien men die verandering aan $Pb(NO_3)_2$ toeschreef, hetgeen natuurlijk niet geheel juist is, daar de spec. vol. van gelijk gekoncentreerde $Pb(OH)_2$-oplossingen en $Pb(NO_3)_2$-oplossingen niet dezelfde zijn) met een surplus in koncentratie van 0.30 % [$Pb(OH)_2$] zou korrespondeeren.

§ 31. De in de vorige § genoemde oplossing (spec. vol. 0.67644), welke zoowel aan $Pb(NO_3)_2$ als aan $Pb(OH)_2$ was verzadigd, werd na filtratie met behulp van het apparaat in § 3 beschreven, in een ander schudfleschje afgeperst. Men voegde 1 gr. $Pb(NO_3)_2$ toe, en bracht dit door verwarming in oplossing.

Bij afkoelen op 12° C. kristalliseerde deze, thans sterk oververzadigde, oplossing niet, ook niet bij voortgezet schudden bij 30°. Het bleek noodzakelijk een minimale hoeveelheid vast $Pb(NO_3)_2$ toe te voegen, die als kern werkte, en ook toen kon men met het oog volgen, hoe langzaam deze geringe hoeveelheid „Bodenkörper" met voortgezet schudden toenam.

Na $4\frac{1}{2}$ uren schudden bleek het spec. vol. dezer oplossing, die aan $Pb(OH)_2$ verzadigd, aan $Pb(NO_3)_2$ oververzadigd was, de waarde 0.67013 (= 1.15 % surplus) te bezitten. Na 18 uren schudden bedroeg het spec. vol. 0.67303 (= 0.76 % surplus).

§ 32. Ten slotte hebben wij een dergelijke proef uitgevoerd, maar met sterker oververzadiging aan $Pb(NO_3)_2$. Om deze te bereiken werd na de proef van § 31 het zout, dat zich had afgezet, door verwarmen weer in oplossing gebracht benevens nog 1 gr. opnieuw toegevoegd $Pb(NO_3)_2$.

Ook thans bleek het weer noodzakelijk (niettegenstaande de sterkere oververzadiging!) te enten, wilde men bij 30°.00 C. de oplossing tot kristalliseeren brengen. Wel is waar, zag men nu de hoeveelheid „Bodenkörper" tijdens het schudden bij 30°.00 C. sneller toenemen dan in de proef van § 31, maar na 4 uren bedroeg het spec. vol. der oplossing toch nog 0.67267. (surplus 0.80 %).

§ 33. Dat de verschijnsels, in het voorafgaande beschreven, van algemeenen aard zijn, moge uit het volgende blijken: Bekend is, dat neutrale zinksulfaat-oplossingen, gelijk die voor het gebruik in de oogheelkunde worden bereid door koken van zure oplossingen met overmaat ZnO, slechts uiterst moeilijk tot kristallisatie kunnen worden gebracht. Een zelfde verschijnsel neemt men bij alkalische aluin-oplossingen waar.

§ 34. Van groote beteekenis lijken ons deze feiten ter verklaring van het zoo veelvuldig optreden van *metastabiele* vormen bij het kristalliseeren van oververzadigde oplossingen, een verschijnsel van het allergrootste belang voor de geologie. Wij zullen daarop later uitvoeriger terugkomen.

§ 35. Daar men bij oplossingen van kadmiumsulfaat dezelfde verschijnsels (vertraagde kristallisatie uit oververzadigde oplossingen, die „Bodenkörper" bevatten) vindt, als bij het kadmiumjodide werden beschreven, en galvanische kombinaties, die deze stoffen in verzadigde oplossing bevatten (normaal-elementen) bij hare formeering hardnekkige vertragingen vertoonen in het aannemen der E.K., die bij een bepaalde temperatuur behoort, vertragingen, gelijk zij nog onlangs door HETTERSCHIJ zijn waargenomen, ligt het voor de hand die verschijnsels met het boven meegedeelde in verband te brengen. Ook hierop hopen wij later terug te komen.

SAMENVATTING.

1. De kristallisatie van sterk oververzadigde oplossingen kan, zelfs indien overmaat „Bodenkörper" aanwezig is, in hooge mate worden vertraagd door de aanwezigheid van uiterst geringe hoeveelheden eener derde stof.

2. De verzadigingskoncentratie bij bepaalde temperatuur kan schijnbaar en wel zeer langzaam worden overschreden ten gevolge der aanwezigheid van zeer geringe hoeveelheden van een derde stof.

3. Er werd gewezen op den samenhang van deze verschijnsels met andere, reeds lang bekende.

Utrecht, December 1919. VAN 'T HOFF-*Laboratorium*.

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN biedt, mede namens den Heer A. L. TH. MOESVELD, eene mededeeling aan over „*De Metastabiliteit der Elementen en Verbindingen als gevolg van Enantiotropie of Monotropie en haar Beteekenis voor Chemie, Physika en Techniek*". V.

Kadmiumjodide.

§ 1. In de voorafgaande mededeelingen, onder bovenstaanden titel gepubliceerd [1]), werd er op gewezen, dat het aantal stoffen, bij welke het optreden van enantiotropie of monotropie kan worden aangetoond, elken dag toeneemt. Terwijl men vroeger polymorphie als eene zeer bizondere eigenschap der stof beschouwde, is vooral in de laatste jaren gebleken [2]), dat zorgvuldig onderzoek aan den dag brengt, dat schier elke stof polymorphie vertoont. Het komt er slechts op aan nauwkeurig de juiste kondities van temperatuur, druk en andere uitwendige omstandigheden op te sporen, bij welke zulke vormen kunnen ontstaan en de voorwaarden vast te leggen, onder welke zij ook buiten hun stabiliteitsgebied gedurende onbepaalden tijd kunnen voortbestaan. Tevens is er toen op gewezen, dat vele, zoo niet alle stoffen, ten gevolge van het optreden van vertragingen in de omzettingen der modifikaties, in welke zij zich kunnen voordoen, *mengsels* zijn van verschillende modifikaties, zoodat de physische eigenschappen, die men tot dusverre aan die stoffen heeft toegeschreven, feitelijk die van *mengsels* van onbekende samenstelling dier vormen zijn. De bepaling van de physische konstanten der afzonderlijke *zuivere* modifikaties behoort dan ook als een desideratum te worden beschouwd.

In samenhang met het onderzoek over „Vertraagde kristallisatie van oververzadigde oplossingen", in de vorige verhandeling (blz. 581) beschreven, bleek het noodzakelijk, de vraag te beantwoorden, of *kadmiumjodide*, tot dusverre slechts in een enkelen vorm bekend, in meer dan eene modifikatie kan optreden. Inderdaad is het ons gelukt aan te toonen, dat zulks ook hier het geval is. De volgende regels bevatten de beschrijving van het onderzoek, in deze richting uitgevoerd.

---

[1]) Deze Verslagen **24**, 886, 1001 (1915); **24**, 1374 (1916); **25**, 743 (1917).

[2]) Zoo is door P. W. BRIDGMAN een groote reeks nieuwe modifikaties gevonden en nader bestudeerd. Zie Phys. Rev. N.S. **3**, 126 (1914); Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences **51**, 55 (1915); **51**, 581 (1916); **52**, 57, 91 (1916) en Proc. National Acad. of Sciences, Washington, **1**, 513 (1915).

§ 2. Reeds omstreeks veertig jaren geleden, is door F. W. CLARKE en E. A. KEBLER,[1]) op grond van een onderzoek, waarin zij meenden zuiver kadmiumjodide van zeer verschillende dichtheid (4.626 en 5.644) te hebben bereid, de meening uitgesproken, dat deze stof in twee modifikaties kan optreden, maar het later onderzoek van J. F. SNELL[2]) heeft afdoende bewezen, dat het zoogenaamde β-kadmiumjodide van CLARKE en KEBLER met laag spec. gew. niet anders is dan kadmiumjodide, verontreinigd met een niet onbelangrijk bedrag aan joodwaterstof en water, terwijl daarin ook een spoor vrij jodium aanwezig is geweest. Hoewel nu de konklusie van SNELL; „a critical examination of CLARKE and KEBLER's work leads to the conclusion that there is no valid evidence of the existence of a form of cadmium iodide of lower specific gravity than 5.6", ons geheel gerechtvaardigd toescheen, hebben wij toch gemeend ook hier te moeten zoeken naar andere vormen.

§ 3. Ons materiaal werd bereid door kadmium „KAHLBAUM" (verontreiniging 0.005 °/₀, bestaande uit lood, ijzer en zink in sporen) met jodium, gereinigd door resublimatie, te schudden in aanraking met zorgvuldig gedistilleerd water. Zulks geschiedde bij gewone temperatuur op een schudmachine. Na ontkleuring der vloeistof filtreert men van het overgebleven kadmium en de uiterst geringe hoeveelheid $Cd(OH)_2$, die bij de reaktie ontstaat, af en dampt de oplossing in op een waterbad. Daarna volgde droging resp. verdere behandeling der stof op de wijze, die bij de te beschrijven proeven telkens zal worden aangegeven.

§ 4. Een aldus bereid preparaat, dat eerst bij 100°, daarna gedurende 6 uren bij 150° was gedroogd en dat dienst had gedaan bij HETTERSCHIJ's onderzoek over de Toetsing der Wet van BRAUN langs elektrischen weg[3]), hebben wij allereerst dilatometrisch onderzocht: bij 100° veranderde de stand der vloeistof (petroleum) niet na 20 uren. Ook pyknometrisch onderzoek bij 100° van hetzelfde preparaat leerde, dat er bij die temperatuur een verandering der dichtheid niet optreedt. Bij het laatstgenoemde onderzoek, zoomede bij de pyknometrische bepalingen, die aanstonds zullen worden besproken, gebruikten wij het instrument, reeds vroeger beschreven,[4])

[1]) Amer. Chem. Journ. 5, 235 (1883—1884).

[2]) Journ. Americ. Chem. Soc. 29, 1288 (1907).

[3]) Dissertatie Utrecht, 1919.

[4]) ERNST COHEN en A. L. TH. MOESVELD, Zeitschr. f. physik. Chemie 85, 419 (1913), § 3.

inhoud ± 25 cc.), terwijl het gewicht der vaste stof 20 à 50 gr. bedroeg. Als vulvloeistof deed toluol (d. $^{30°}/_{4°}$ = 0.85429) resp. xylol (d. $^{30°}/_{4°}$ = 0.85567) of paraffineolie (d. $^{30°}/_{4°}$ = 0.85160) dienst. Alle bepalingen werden bij 30°.00 C. uitgevoerd in een thermostaat, welks temperatuur niet meer dan enkele duizendsten graden schommelde. De gebruikte thermometer volgens BECKMANN was vergeleken met een normaal-thermometer, die door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg-Berlin was geijkt. Alle wegingen, uitgevoerd op een balans van BUNGE met kijkeraflezing, werden op het ledig gereduceerd. De gewichten waren geijkt volgens de bekende methode van F. KOHLRAUSCH. [1])

§ 5. Vooruitloopend op onze resultaten, worde hier meegedeeld, dat het onderzoek heeft bewezen, dat kadmiumjodide tusschen kamertemperatuur en zijn smeltpunt in twee modifikaties kan optreden, die in de betrekking van *monotropie* staan. Den *stabielen* vorm zullen wij α-kadmiumjodide noemen, den tweeden vorm, die dus tusschen kamertemperatuur en het smeltpunt bij alle temperaturen *metastabiel* is, β-kadmiumjodide.

Wordt het zout op de in § 3 beschreven wijze uit zijne waterige oplossing verkregen en daarna zeer langdurig bij 150° gedroogd, nadat eene voorloopige droging (24 uren) bij 100° is voorafgegaan, dan ontstaat de stabiele vorm: het is deze, dien HETTERSCHIJ *steeds* bij zijn onderzoek in handen heeft gehad en die volgens zijne dichtheidsbepalingen met den dilatometer volgens ANDREAE [2]) een dichtheid heeft d. $^{30°}/_{4°}$ = **5.670**.

§ 6. Door talrijke proeven werd vastgesteld, dat bij het indampen op het waterbad zich uit de oplossing vaste stof afzet, die steeds een veel lager spec. gewicht bezit, zelfs wanneer zij na het verwijderen uit de oplossing hetzij bij omstreeks 100°, hetzij bij 150° gedurende niet zeer langen tijd is gedroogd. Zoo werd bv. gevonden: Na 24 uren droging bij 94° d. $^{30°}/_{4°}$ = 5.577. Dat dit preparaat water niet meer bevatte, bleek na verhitten op 150° gedurende $3^1/_2$ uur. Toen waren 10 gr. slechts 6 mgr. in gewicht afgenomen. Dit bedrag van 0.06 % kan slechts gedeeltelijk aan waterverlies worden toegeschreven, daar kadmiumjodide reeds bij 100° merkbaar vluchtig is.

Een ander preparaat, dat na de kristallisatie uit water gedurende een nacht in vakuo boven zwavelzuur had gestaan, vertoonde na

[1]) F. KOHLRAUSCH, Lehrbuch der praktischen Physik, 11te Aufl. Leipzig 1910. pag. 54.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 82, 109 (1913).

18 uren verhitten op 150° een dichtheid d. $30^{\circ}/4^{\circ} = 5.599$. Een derde, dat na tweemaal gedurende langen tijd op 150° te zijn verhit, was omgekristalliseerd en daarna gedurende eenige dagen op 96° was gehouden, had een dichtheid d. $30^{\circ}/4^{\circ} = 5.653$. Het gewichtsverlies na 8 uren verhitten op 150° bedroeg slechts 0.02°/₀, waarvan weer een deel op rekening van vervluchtigen moet worden gesteld.

Zoo werd bij een dergelijk preparaat, dat gedurende 2 weken op 98° was verwarmd, eene dichtheid d. $30^{\circ}/4^{\circ} = 5.659$ bereikt, terwijl een ander, na eenige weken op die temperatuur te zijn verwarmd, eene dichtheid d. $30^{\circ}/4^{\circ} = 5.669$ vertoonde.

Deze proeven wijzen er alle op, dat zich uit de waterige oplossing bij het indampen een mengsel van twee vormen afzet, terwijl er bij verhitten op hooger temperatuur een meer of minder ver gaande stabilisatie intreedt, waarbij de α-vorm (d. $30^{\circ}/4^{\circ} = 5.670$) steeds meer op den voorgrond treedt.

§ 7. Wij hebben nu getracht door het gebruik van andere oplosmiddelen, welke bij lager temperatuur dan zulks bij water het geval is, snel aan de oplossing kunnen worden onttrokken (waarbij men dus geringer kans heeft, dat door hooge temperatuur de β-vorm in den α-vorm overgaat) een grooter hoeveelheid van den β-vorm te bereiden. Aceton, aethylalkohol resp. methylalkohol hebben daarbij dienst gedaan. De gevolgde methode was deze: Men brengt een gekoncentreerde oplossing van het jodide in een der genoemde oplosmiddelen in een afzuigflesch volgens Erlenmeyer en verbindt die aan een goed werkende waterstraalluchtpomp. De flesch zelve wordt in een waterbad zacht verwarmd, waarbij men de temperatuur zoo laag mogelijk houdt. Is de vloeistof zooveel mogelijk verdampt, dan droogt men de vaste stof bij kamertemperatuur in vakuo, poedert haar van tijd tot tijd zeer fijn, om insluitsels van vloeistof zooveel mogelijk te verwijderen, en bepaalt daarna haar dichtheid. Hierbij dient er aan te worden herinnerd, dat dit fijnwrijven (dat steeds in een agaten mortier geschiedde) de stabilisatie bevordert en men dus steeds kans loopt een deel van den metastabielen vorm om te zetten. Men ontkomt echter niet aan deze wijze van handelen, want alleen langs dien weg is het mogelijk, de laatste sporen vloeistof te doen verdampen.

a. Aceton-oplossingen. Het vaste jodide, uit deze oplossingen na indampen onder verminderden druk verkregen, houdt buitengewoon hardnekkig het oplosmiddel vast. Herhaaldelijk fijnwrijven en verwarmen op 96° bleek noodig ter verwijdering daarvan. Een aldus ontstaan preparaat vertoonde eene dichtheid d. $30^{\circ}/4^{\circ} = 5.581$. Dat

het aceton inderdaad nog niet geheel was verwijderd, bleek uit de analyse: Na verwarmen gedurende 8 uren op 150° bedroeg de gewichtsafneming van 9.3 gr. 7.7 mgr.

b. Aethylalkohol-oplossingen. Deze leveren preparaten, waaruit het oplosmiddel zich geheel laat verwijderen. Het verdampen van den alkohol geschiedde onder verminderden druk. De temperatuur van het waterbad was 50°. Na het indampen hebben wij de vaste stof gedurende 30 uren in een vakuum-exsikkator boven zwavelzuur laten staan, terwijl van tijd tot tijd het poeder opnieuw werd fijngewreven in een agaten mortier. In den pyknometer werden telkens 40 gr. bij 30°.00 C. onderzocht: de meniskus in de kapillair *daalde bij konstante temperatuur voortdurend.* Er had dus bij die temperatuur stabilisatie plaats. Gevonden werd op zeker oogenblik d. $30°/4° =$ 5.541. Nadat dezelfde hoeveelheid stof 's nachts bij 30° C. in den pyknometer was gebleven en daarna nog gedurende $4^1/_2$ u. in den pyknometer op 70° was verwarmd, was de dichtheid geworden d. $30°/4° = 5.566$. Bij analyse bleek, dat na verwarming gedurende 24 uren op 94° de afneming in gewicht van een hoeveelheid van 14.5 gr. slechts 6 mgr. bedroeg. Er was dus minder (zie § 6) dan 0.05 $°/_0$ aan ingesloten vloeistof in dit materiaal aanwezig.

c. Methylalkohol-oplossingen. Deze gaven de fraaiste resultaten. Bij het indampen onder verminderden druk was de temperatuur der oplossing lager dan 20° C. Er was ten gevolge dier betrekkelijk lage temperatuur veel minder reden tot snelle stabilisatie. Na verwijdering van het oplosmiddel werd het preparaat in een exsikkator boven zwavelzuur bij kamertemperatuur onder zeer geringen druk (Pomp van GAEDE) bewaard. Een pyknometrische bepaling (toluol als vulvloeistof) leverde d. $30°/4° = 5.217$. Ook hier daalde de meniskus snel. Een ander gedeelte van hetzelfde preparaat werd den volgenden dag met xylol als pyknometervloeistof onderzocht nadat het 's nachts in een exsikkator was bewaard. Toen bedroeg d. $30°/4° = 5.211$. Hieruit volgt (later zal dit wederom blijken), dat de *droge* stof zich in 20 uren praktisch niet heeft gestabiliseerd.

Maar toen zij met xylol (toluol) in den pyknometer in aanraking was gebracht, begon de meniskus in de kapillair weder met groote snelheid te dalen. Xylol, (toluol) hoewel het jodide praktisch niet oplossend, versnelt dus de stabilisatie in sterke mate.

Het preparaat, welks d. $30°/4° = 5.211$ bedroeg, werd in den pyknometer gedurende eenen nacht op 110° gehouden: toen was d. $30°/4° = 5.311$ geworden. Na 24 uren op 30°.00 C. te zijn gebleven, bedroeg d. $30°/4° = 5.336$.

Wij hebben dit preparaat nog verder gestabiliseerd op de volgende

wijze: de xylol werd verdampt, waarna bevochtiging met water en verdamping daarvan volgde. Na droging bij 100° gedurende 18 uren was d. $30°/4°$ op 5.534 gestegen.

Ten slotte hebben wij nog een ander preparaat van CdI_2 bereid door de methylalkoholische oplossing zeer langzaam, bij doorzuiging van lucht, zonder verwarmen te verdampen. Het aldus verkregen preparaat vertoonde een dichtheid d. $30°/4° = 5.552$ terwijl de analyse leerde, dat er minder dan 0.02 °/₀ insluitsel aanwezig was.

§ 8. Daar onze tot dusverre beschreven proeven hadden bewezen, dat kadmiumjodide zoowel uit water als uit aceton, aethylalkohol of methyl-alkohol in meer dan eenen vorm kan kristalliseeren, en het gedrag der vaste stof op het bestaan van *monotropie* had gewezen, waarbij de aanwezigheid van een der genoemde oplosmiddelen de stabilisatiesnelheid vergroot, terwijl een volkomen „*droog*" mengsel van α- en β-kadmiumjodide zich onveranderd laat bewaren, rees de vraag, of langs den *drogen* weg wellicht de metastabiele β-vorm in zuiveren toestand, dus buiten aanwezigheid van α-CdI_2 kon worden bereid.[1]

Eene poging om dit te bereiken door „Abschrecken" van het gesmolten jodide, dat zich in een atmospheer van zuurstofvrij kooldioxyde in een kwartskolfje bevond, leidde niet tot het doel. Daarom werd de volgende weg ingeslagen: Men smelt het zorgvuldig gedroogde jodide in een stroom van zuurstofvrij kooldioxyd, dat den damp van het CdI_2 meevoert: door „Abschrecken" wordt er voor gezorgd, dat het tot vaste stof kondenseerende jodide zoo min mogelijk gelegenheid vindt zich te stabiliseeren, doordien men het zoo snel mogelijk aan hooge temperaturen onttrekt. Het aldus ontstane preparaat, dat zich uit den damp direkt in vasten vorm afzet, zullen wij, in analogie met hetgeen bij het bereiden van *bloem* van zwavel geschiedt, hier met den naam *bloem van kadmiumjodide* bestempelen.

§ 9. Na talrijke voorproeven hebben wij met behulp van het toestel, in Fig. 1 afgebeeld, bevredigende resultaten verkregen, waarbij echter dient te worden opgemerkt, dat men ook langs den *drogen* weg nimmer uitsluitend de zuivere β-modifikatie in handen krijgt, maar steeds mengsels, die, afhankelijk van de wijze van uitvoering der proef, kleinere of grootere hoeveelheden daarvan naast den α-vorm bevatten.

In het retortje *BB*, welks vorm met opzet zóo werd gekozen en waaraan de buis *C* is vastgesmolten (door een scherm van asbest tegen te hooge temperatuur

[1] Zie ERNST COHEN en H. R. BRUINS, Deze Versl. **25**, 743 (1917).

beschut), brengt men het zorgvuldig bij 100° gedroogde CdI_2. De retort staat in het roodkoperen verhittingsvat *M*, dat met graphietpoeder is aangevuld. Dit geheel kon met een grooten brander tot ongeveer 600 graden (d. i. ± 200° boven het smeltpunt van CdI_2) worden verhit. Door het gesmolten zout doet men een drogen, zuurstofvrijen stroom van kooldioxyd gaan (die bij *A* wordt aangevoerd). Door *D* voert men een tweeden, drogen, zuurstofvrijen stroom van dit gas aan, welke echter te voren sterk wordt afgekoeld. Het CdI_2 wordt gedeeltelijk zoowel in *C* als in de glazen kamer *E*, op welker bodem een kristalliseerschaal *F* wordt geplaatst, in vasten vorm gekondenseerd, maar een belangrijk deel gaat ten gevolge van den snellen gasstroom verder en wordt als nevel in de 1.50 M. lange glazen buis *GG* meegesleurd. Brengt men aan het einde dier buis een wattenprop *W* aan, dan vindt men na afloop der proef een belangrijke hoeveelheid CdI_2 daarin, die zich niet op den wand van *GG* heeft afgezet. Het blijkt niet mogelijk, het jodide uit de watten zonder zeer belangrijk verlies te verwijderen. Men brengt daarom in de

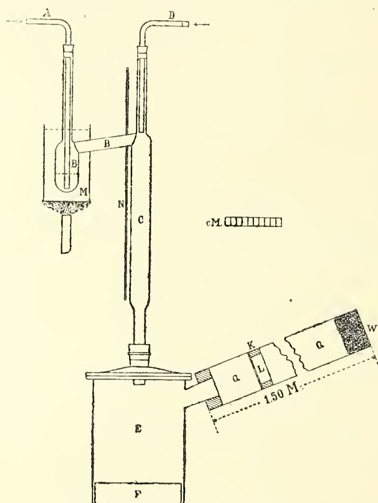


Fig. 1.

buis een kurk *KK* aan met groote opening, over welke men een linnen lapje *L* heeft gespannen. Het CdI_2 verzamelt zich daar dan en laat zich na afloop der proef gemakkelijk van het linnen afschudden.

Ten slotte een enkel woord over de gasstroomen, die bij *A* resp. bij *D* worden ingeleid. Het kooldioxyde werd zoowel bij *A* als bij *D* uit een bom aangevoerd. De stroom, die naar *A* gaat, werd ter droging door een spiraalwaschflesch, gevuld met zwavelzuur, geleid, vervolgens, om eventueel aanwezige spatten van het zuur op te nemen, door een leege waschflesch en eindelijk over gloeiend kopergaas, dat op bekende wijze in een gasoven werd verhit. Daarna volgden twee waschflesschen met zwavelzuur en wederom een leege flesch. De stroom, die bij *D* intreedt, was

op dezelfde wijze van zuurstof bevrijd en gedroogd, maar passeerde buitendien een lange ($2^1/_2$ M.) spiraal van kompositiebuis, die in een vat volgens WEINHOLD—DEWAR in een mengsel van vast kooldioxyd en alkohol op —80° werd gekoeld. De stroom, bij *A* intredende, is zoodanig geregeld, dat het CdI_2 in wolken in *C* treedt; zijne snelheid hangt samen met de verdampingssnelheid in *B*, welke op hare beurt van de temperatuur afhangt. De stroom, bij *D* intredend, wordt zoodanig geregeld, dat op het oog de gunstigste wijze van kondensatie werd verkregen.

Op deze wijze is het mogelijk bv. in 2 uren 120 gr. CdI_2 te verkrijgen, die dan nader kunnen worden onderzocht

§ 10. Bij eenige voorproeven met een toestel, dat nog niet zoo goed werkte als het in Fig. 1 afgebeelde apparaat, en waarbij het gekondenseerde CdI_2 nog te lang met heete deelen van het toestel in aanraking bleef, tengevolge waarvan vrij sterke stabilisatie kon plaats vinden, werd pyknometrisch (xylol als vulvloeistof) gevonden d. $30°/4° = 5.561$. De meniskus daalde snel: nadat de pyknometer 24 uren bij 30°.00 C. had gestaan, bleek de dichtheid van het preparaat te zijn d. $30°/4° = 5.675$. Bij een tweede, in hetzelfde toestel bereid preparaat werd gevonden d. $30°/4° = 5.581$ en na 24 uren (temp. 30°.00 C.) d. $30°/4° = 5.660$.

§ 11. Bij een proef met het definitieve apparaat (Fig. 1) werd tevens onderzocht, of de stabilisatie langzamer zou plaats vinden, indien paraffineolie in den pyknometer als vulvloeistof werd gebruikt. Dit was inderdaad het geval[1]), hetgeen uit de langzamere daling van den meniskus in den pyknometer bleek. Men vond voor zeker preparaat d. $30°/4° = 5.447$ en nadat het gedurende 24 uren in den pyknometer bij 30° was gebleven d. $30°/4° = 5.653$.

§ 12. Daar de op deze wijze ontstane preparaten uit den aard der zaak geheel droog zijn, d. w. z. vloeibare insluitsels *niet* bevatten, kunnen ze onmiddellijk worden gebruikt voor de bepaling der dichtheid. Nu hebben we echter boven (§ 10) gezien, dat zoowel toluol als xylol, en gelijk later bleek, ook paraffineolie de stabilisatiesnelheid vergrooten, terwijl anderzijds was vastgesteld (zie § 7*c*), dat van geheel droge preparaten bij kamertemperatuur bv. na 20 uren de dichtheid niet was veranderd. Het bleek dus zaak de geheel „droge" preparaten op hun dichtheid te onderzoeken, zonder ze in aanraking te brengen met eenige vloeistof. Wij hebben daarom gebruik gemaakt van den *volumenometer*. Ofschoon, gelijk ons niet slechts uit de literatuur over dit instrument[2]), maar ook bij ons eigen onderzoek is gebleken,

[1]) Verg. ook W. REINDERS, Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 494 (1900). Speciaal aldaar pag. 507 noot.

[2]) Zie OBERBECK, WIED. Ann. **67**, N.F. 208 (1899), waar ook de literatuur wordt opgegeven.

dit toestel slechts toelaat, benaderende bepalingen der dichtheid van vaste stoffen uit te voeren, hebben wij er toch gebruik van gemaakt, aangezien, gelijk onze boven beschreven metingen doen zien, zeer sterke afwijkingen van de dichtheid van α-kadmiumjodide (5.670) optreden, indien men met mengsels van het α- en β-jodide te maken heeft. Mocht zich dus *zuiver* β-jodide hebben gevormd bij de door ons gevolgde methode, dan zou de volumenometer a fortiori dienst kunnen doen om een benaderde waarde van de dichtheid dier modifikatie te leveren.

Wij hebben gebruik gemaakt van den vorm van het instrument, door BREMER [1]) beschreven. Het gedeelte *SPhe* in de figuur, aan zijne verhandeling toegevoegd, was bij ons, ter vermijding van gummi-verbindingen, uit één stuk glas geblazen. Het gedeelte *nRh* tot aan het kolfje *F* was kapillair, terwijl wij onder de kraan *S* een luchtvanger hebben aangebracht. Het vat uit BREMER's figuur, dat het kolfje *F* omgeeft, was bij ons een roodkoperen cylinder, die zóo hoog was, dat de kapillair tot *g* in het water van den cylinder was ondergedompeld. De wijze, op welke men met dit instrument werkt, is door BREMER uitvoerig beschreven. Onze kathetometer met nonius stelde ons in staat 0.02 mm. af te lezen. Ter oefening, en om na te gaan, wat met een dergelijk apparaat bij voorzichtig werken kan worden bereikt, hebben wij de dichtheid van kwik bepaald, en wel van een even groot volume (8 cc.) als later bij de bepalingen van het CdI_2 werd gebruikt. Wij vonden d. $^{13°}/_{4°} = 13.50$, terwijl dit 13.56 moet zijn. Terloops worde hier opgemerkt, dat de volumenometer goede diensten zou kunnen bewijzen bij studies over de modifikatieverandering van stoffen, indien men zijne nauwkeurigheid kan verbeteren, hetgeen niet onmogelijk schijnt.

§ 13. De na verdamping in den toestel (Fig. 1) gekondenseerde preparaten, die wij met den volumenometer hebben onderzocht (wij gebruikten daarbij ongeveer 40 gr. CdI_2), hebben nu de volgende cijfers geleverd:

Preparaat a. d. $^{14°}/_{4°} = 5.34$.

Preparaat b. d. $^{14°}/_{4°} = 5.49$.

Nadat preparaat *b* gedurende eenige uren op 98° was gehouden, vonden wij met den volumenometer d. $^{14°}/_{4°} = 5.61$ resp. 5.57. Een ander deel van *b*, dat in den volumenometer de waarde 5.49 had geleverd, bleek bij pyknometrisch onderzoek (in paraffineolie) d. $^{30°}/_{4°}$

[1]) Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas et de la Belgique 18, (2) 263 (1899).

= 5.536 te bezitten. Ook hier werd wederom inkrimping tijdens de proef waargenomen.

Preparaat c. Volumenometrisch bleek d. $14°/4°$ = 5.41 te zijn, terwijl, nadat het preparaat gedurende 18 uren bij kamertemperatuur in den toestel was gebleven, gevonden werd d. $14°/4°$ = 5.39. Ook hier blijkt dus weder, dat het „*droge*" materiaal op den duur onveranderd blijft.

§ 14. Van een eigenaardig verschijnsel, dat zich geheel bij het boven meegedeelde aansluit, worde hier nog melding gemaakt. Blijft een der preparaten van *bloem* van CdI_2 (zij bevinden zich in zeer fijn verdeelden toestand) zonder meer in een open flesch aan de lucht staan, dan treedt een sterk uitgesproken „samenbakken" in. De stof vermindert haar volume sterk en vormt een harde massa, die zich slechts door sterken druk laat poederen.

§ 15. Overziet men het geheel, dan blijkt, dat ook de verdampingsmethode steeds *mengsels* van α- en β-kadmiumjodide levert. Blijkbaar zijn de temperaturen, aan welke de stof tijdens de bereiding is blootgesteld, nog zóó hoog, dat gedeeltelijke stabilisatie plaats vindt, of wel: slechts een deel der stof kondenseert in den metastabielen vorm. Hoe dit ook zij, ons onderzoek leert, dat het slechts door het nemen van bizondere maatregelen mogelijk is den zuiveren stabielen α-vorm quantitatief in handen te krijgen. Bereidt men CdI_2 uit oplossingen door kristallisatie, of uit den damp door kondensatie, steeds resulteeren er *mengsels* van den stabielen en den metastabielen vorm in onbekende verhouding: hetzelfde beeld dus als vroeger bij elementen en verbindingen is gevonden.

SAMENVATTING.

1. Aangetoond werd, dat CdI_2 tusschen kamertemperatuur en zijn smeltpunt in 2 modifikaties kan optreden, die tot elkaar staan in de betrekking van *monotropie*.

2. CdI_2, zonder meer uit oplossingen bereid door kristallisatie of uit den damp door kondensatie (*bloem* van CdI_2) is een *mengsel* van α- en β-kadmiumjodide in onbekende verhoudingen.

3. De physische eigenschappen, die men tot dusverre aan CdI_2 heeft toegekend, hebben, behalve in het bovengenoemde onderzoek van HETTERSCHIJ, betrekking op mengsels van α- en β-CdI_2 in onbekende verhoudingen. Aan de numerische waarden dier eigenschappen mag dus beteekenis niet worden toegekend. Zij behooren voor de zuivere modifikaties opnieuw te worden bepaald.

Utrecht, Dec. 1919. VAN 'T HOFF-*Laboratorium.*

Physiologie. — De Heer A. A. HIJMANS VAN DEN BERGH biedt, mede namens den Heer P. MULLER, eene mededeeling aan: „*Over het serum-lipochroom*". (Eerste mededeeling).

In een vroeger onderzoek [1]) kon worden aangetoond, dat het normale menschelijke bloedserum twee kleurstoffen bevat: het bilirubine en een lipochroom. Tevoren waren de meeningen omtrent de stoffen, die de kleur van het normale serum teweegbrengen, tegenstrijdig en verward. Zoo meende de Fransche clinicus GILBERT, dat de kleur van het menschelijke bloedserum uitsluitend te danken was aan galkleurstof en dat het nooit luteine (lipochroom) bevatte. De Italiaansche onderzoeker ZOJA was daarentegen de meening toegedaan, dat in het serum van normale menschen nimmer bilirubine aanwezig is, doch dat de gele kleur berust op luteine. Naar wij vermoeden, is de oorzaak dezer meeningsverschillen daarin gelegen, dat ondoelmatige methoden voor de afscheiding der kleurstoffen werden gebruikt. In het bijzonder levert het uitschudden eener eiwitrijke vloeistof als het bloedserum is, onbevredigende en wisselende resultaten. Wanneer men daarentegen het serum neerslaat met een geschikte hoeveelheid alcohol, blijkt de bilirubine ten minste grootendeels in deze vloeistof over te gaan, terwijl uit het eiwit-neerslag, dat zich vormt, het lipochroom gemakkelijk door aether kan worden uitgetrokken. Op deze wijze is het mogelijk beide kleurstoffen uit het serum af te zonderen. Nadat wij de lotgevallen der bilirubine in verschillende omstandigheden hadden bestudeerd [2]), lag het voor de hand ons nader met het lipochroom bezig te houden.

Gele pigmenten, die voorloopig het best met den naam van lipochromen worden aangeduid, zijn tot voor korten tijd vooral door plantkundigen onderzocht [3]). STOKES [4]) en SORBY [5]) hadden gevonden, dat zich naast het chlorophyll in groene plantendeelen tal van gele kleurstoffen bevinden.

Reeds vroeger was het carotine uit Daucus carota afgescheiden,

[1]) HIJMANS VAN DEN BERGH u. SNAPPER. Deutsch. Arch. f. klin. Mediz. **110**, 540, 1913.

[2]) HIJMANS VAN DEN BERGH. Der Gallenfarbstoff im Blute. Leiden 1914.

[3]) Voor literatuur T. TAMMES. Flora **87**, 205, 1900, en C. v. WISSELINGH, Flora, 1915, **107**, 371.

[4]) STOKES. Proc. Roy. Soc., **13**, **144**, 1864.

[5]) SORBY. Ibid. **21**, 442, 1873.

en ARNAUD toonde in 1885 [1]) aan, dat een geel pigment in de groene plantendeelen identiek is met het carotine uit de worteltjes. ARNAUD bestudeerde het carotine nauwkeurig en stelde vast, dat het een onverzadigde autoxydabele koolwaterstof is. Zijne analyse en verdere onderzoekingen leidden tot de empirische formule $C_{26}H_{38}$. Sindsdien zijn zeer talrijke onderzoekingen over deze pigmenten verricht. In de laatste jaren heeft WILLSTÄTTER [2]) er zich mede bezig gehouden. Deze stelde vast, in overeenstemming met hetgeen vroegere onderzoekers hadden aangenomen, dat er verschillende pigmenten in plantendeelen voorkomen, die — gelijk BORODIN [3]) had opgemerkt — in twee groote groepen kunnen worden ondergebracht. De pigmenten van de eerste groep, waarvan het carotine een vertegenwoordiger is, zijn betrekkelijk gemakkelijk oplosbaar in benzine, moeilijk in alcohol. De tweede groep wordt vertegenwoordigd door het xantophyll, dat betrekkelijk gemakkelijk oplost in alcohol, weinig in benzine. Beide stoffen konden in zuiveren, kristallijnen toestand worden verkregen. De elementair-analyse, moleculairgewichts-bepalingen en de analyse van jood-additie producten deden de formule van het carotine vaststellen op $C_{40}H_{56}$, die van het xanthophyll op $C_{40}H_{56}O_2$. Eindelijk bevestigde WILLSTÄTTER nog, dat de beide koolwaterstoffen sterk onverzadigd en autoxydabel zijn. Zij zijn zeer gevoelig voor zuren, maar worden door alkali niet aangetast.

Ook in dierlijke producten, in het bijzonder in den eidooier, in het serum van dieren en van den mensch, hebben reeds oudere onderzoekers lipochrome pigmenten aangetroffen (KRUKENBERG, THUDICUM, SCHUNCK, KÜHNE), en belangrijke waarnemingen daarover medegedeeld. Zij duiden hen gemeenlijk met den naam van luteinen aan. Ook hier hebben wij weder een grooten vooruitgang te danken aan WILLSTÄTTER en zijne medewerkers. Het bleek, dat ook de dierlijke lipochromen of carotinoiden, al naar hun oplosbaarheids-verhouding tegenover benzine en alcohol, in twee groepen kunnen worden ingedeeld.

WILLSTÄTTER's leerling ESCHER heeft uit het corpus luteum der koe het carotine zuiver kunnen afscheiden. WILLSTÄTTER en ESCHER samen hebben uit den eidooier het luteine verkregen en vastgesteld, dat het op een enkel verschil na (smeltpunt) geheel met het xanthophyll der planten overeenkomt.

Eenige jaren geleden is een reeks verhandelingen verschenen van

[1]) A. ARNAUD. C. R. Ac. Sc. **100**, 751, 1885, en **102**, 1119, 1886.

[2]) WILLSTÄTTER u. STOLL, Untersuch. über Chlorophyll. Berlin 1913.

[3]) Geciteerd naar WILLSTÄTTER.

den Amerikaanschen Landbouw-Scheikundige PALMER [1]). Op dit werk zullen we nog herhaalde malen terugkomen; doch het is wenschelijk reeds hier mede te deelen, wat wij als de voornaamste uitkomst van PALMER's werk beschouwen. De Amerikaansche onderzoeker komt onder andere tot het besluit, dat het gele pigment van het lichaamsvet, het melkvet en het bloedserum der koe identiek is met het carotine; terwijl de gele kleurstof van eidooier, lichaamsvet en bloedserum van hoenders overeenkomt met het xanthophyll. Verder toonde hij aan, dat deze pigmenten bij de dieren van alimentairen oorsprong zijn. En eindelijk, dat in den darm van het rund nagenoeg alleen carotine wordt geresorbeerd, in het darmkanaal van hoenders bijna uitsluitend xanthophyll.

De voortzetting van ons onderzoek over het lipochroom in het serum van menschelijk bloed gaf ons aanleiding eenige eigenschappen daarvan nader te bestudeeren.

Gelijk we in de vroeger genoemde verhandeling [2]) reeds hebben medegedeeld, was het ons gebleken, dat de lipochrome pigmenten van mensch en koe zich verschillend verhouden ten opzichte van aethylalcohol. Slaat men runderserum neer met 2 vol. alcohol en centrifugeert men het praecipitaat af, dan kan men daaruit het lipochroom met aether uittrekken. Het runder-pigment is dus nagenoeg *onoplosbaar* in 64 pc. alcohol. Doet men hetzelfde met menschelijk serum, dan gelukt het gewoonlijk niet met aether pigment uit het eiwit-praecipitaat uit te trekken; men verkrijgt het wel, indien men 1 vol. menschelijk serum neerslaat met een gelijk volume alcohol. Het menschelijke lipochroom blijkt dus dikwijls *oplosbaar* in 64 pc., doch steeds onoplosbaar in 48 pc. alcohol.

Dit verschillend gedrag der lipochromen ten opzichte van 64 pc. alcohol wenschten wij nader te onderzoeken.

Allereerst hebben wij nagegaan onder welke van de beide groepen van carotinoïden, in den zin van WILLSTÄTTER, de pigmenten uit: worteltjes, eidooier, kippenserum, runderserum en menschenserum, moeten worden ingedeeld.

De te onderzoeken stoffen worden behandeld met 96 pc. aethylalcohol; daarna met petroleumaether. Voegt men nu een geschikte hoeveelheid water toe, dan gaat al het lipochroom in den petroleumaether over, die als een heldere, goudgele laag boven drijft.

Deze wordt afgepipetteerd. Zij bevat behalve het pigment, vetten, cholesterine en vermoedelijk nog tal van andere stoffen. De vetten

---

[1]) PALMER, The Journ. of biolog. Chem. 1915—1919.

[2]) Deutsch. Arch. f. klin. Mediz., loc. cit.

worden verwijderd door verzeepen; het cholesterine neergeslagen door digitonine. Men houdt aldus een ruw gezuiverde oplossing van het lipochroom in petroleumaether over. Voegt men aan deze vloeistof methylalcohol toe (90 pc. of sterker) dan gaat het pigment in de onderste methyl-alcoholische laag over, als men met xanthophyll te doen heeft, in de benzine-laag in het geval van carotine. Wij hebben steeds voor dit scheidingsproces, in navolging van WILLSTÄTTER methylalcohol gebruikt, aethylalcohol vonden wij niet bruikbaar. Ook de verschillen in spectroscopische eigenschappen tusschen de beide groepen van carotinoïden achtten wij minder geschikt om hen van elkander te onderscheiden. Hetzelfde geldt van de methode van TSWETT. Deze filtreert oplossingen der pigmenten door een kolom van calciumcarbonaat. Het blijkt dan, dat het carotine doorloopt, zonder geadsorbeerd te worden, terwijl het xanthophyll achter blijft. TSWETT gebruikt deze methode om de, naar zijne meening bestaande, verschillende soorten xanthophyll van elkander te scheiden. Aangezien wij evenwel slechts een scheiding wenschen tusschen de beide hoofdgroepen, hebben wij ons tot de methode van de verdeeling tusschen methylalcohol en benzine bepaald.

Op deze wijze bleek het ons, gelijk PALMER reeds had aangetoond, dat het serum van het rund slechts carotine bevatte [1]), eidooier en kippenserum xanthophyll, worteltjes carotine. Het menschenserum gaf verschillende uitkomsten naar gelang het van verschillende individuen afkomstig was. Gewoonlijk bevatte het een mengsel van carotine en xanthophyll, waarbij meestal het carotine aanzienlijk overweegt. Slechts éénmaal ontmoetten we een serum, dat iets meer xanthophyll dan carotine bevatte, enkele malen — doch zeldzaam — was er bijna evenveel xanthophyll als carotine. Niet zelden is er naast het carotine slechts zeer weinig xanthophyll aan te toonen.

Ten einde de oplosbaarheid in 64 pc. alcohol te bepalen, hebben wij worteltjes, bloedserum en eidooier na behandeling met alcohol, met aether uitgetrokken.

De aether werd afgepipetteerd en in fractionneerkolfjes in vacuo bij kamer-temperatuur (of lichte verwarming boven een waterbad) tot droog ingedampt.

Daarna werd in elk der kolfjes 64 pc. aethylalcohol gebracht en goed omgeschud. Over de oplosbaarheid werd geoordeeld op grond van de kleur, die de vloeistof aannam.

---

[1]) Terecht doet PALMER opmerken, dat daarnaast wellicht zeer kleine hoeveelheden xanthophyll kunnen voorkomen, die slechts bij het verwerken van groote hoeveelheden serum aan den dag zullen komen.

Aldus bleek:

Kleur van 64 pc. alcohol.	
worteltjes	+ + + +
eidooier	0
kippenserum	+ + +
runderserum	zwak
menschenserum	+ + of + + +

Terwijl dus het carotine uit worteltjes verkregen, zeer gemakkelijk oplosbaar is in 64 pc. aethylalcohol, is het runderserum-carotine daarin nagenoeg onoplosbaar.

Het pigment uit menschenserum (mengsel van carotine en xantophyll, doch hoofdzakelijk carotine) is matig oplosbaar.

Het merkwaardigst schijnt ons het verschillend gedrag van het pigment van eidooier en kippenserum (xanthophyll), waarvan het eerste niet, het laatste zeer oplosbaar blijkt.

Ongetwijfeld bernsten deze eigenaardigheden, ten minste voor een deel, op de aanwezigheid van stoffen, die de pigmenten begeleiden. Wanneer wij het eidooier-xanthophyll, dat in 64 pc. alcohol bijna onoplosbaar is, zuiveren door de vetten in de aetherische oplossing te verzeepen en te verwijderen, dan wordt de oplosbaarheid grooter. Iets dergelijks, maar in mindere mate, troffen wij aan bij het runderserum. Hieruit blijkt, dat sommige eigenschappen der lipochromen in sterke mate beïnvloed worden door bijgemengde stoffen. Bij het onderzoek van bloedserum en andere producten, van menschen afkomstig, moet dit wel in het oog worden gehouden. Want daar is het nooit mogelijk de lipochromen in zuiveren toestand te onderzoeken. Dit is aanstonds duidelijk, als men bedenkt, dat men bij clinische onderzoekingen zelden meer dan eenige cubieke centimeters vloeistof tot zijne beschikking heeft, terwijl Willstätter en Escher om 2.6 grm. zuiver dooierpigment te bereiden 6000 eieren verwerkten, en Escher slechts 0.450 grm. carotine verkreeg uit 10.000 koeien-ovarien.

Gelijk vermeld werd, is het ons reeds bij ons eerste onderzoek gebleken, dat het, om het lipochroom uit bloedserum te bereiden, noodig is met alcohol neer te slaan en daarna het praecipitaat met aether uit te trekken. Het directe uitschudden van het serum met verschillende oplosmiddelen gaf wisselende en in het algemeen slechte resultaten.

Ook Krukenberg had opgemerkt, dat het slechts met amylalcohol gelukt het lipochroom aan runderserum te onttrekken. Hij

vermeldt uitdrukkelijk, dat andere extractiemiddelen, zooals chloroform, aether, methyl-, aethylalcohol enz. daartoe niet geschikt zijn.

Bij een nader onderzoek hieromtrent, bleek ons het volgende: Uit runderserum, menschenserum en kippenserum, kon met petroleumaether nimmer ook maar het geringste spoor kleurstof worden verkregen.

Met aether verkregen wij uit deze drie serum-soorten gewoonlijk geen, andere malen wel eenig pigment.

Dit resultaat is niet geheel in overeenstemming met de bevindingen van PALMER, die eveneens aan dit punt zijne aandacht schonk. Deze deelt mede, dat uit runderbloed nooit, uit kippenbloed altijd het pigment met aether kan worden uitgeschud. Waaraan dit verschil in uitkomst moet worden toegeschreven, hebben wij niet kunnen ophelderen. In elk geval staat het vast, dat een 8-tal monsters kippenserum, door ons onderzocht, ook bij krachtig schudden met zuiveren aether, daaraan geen kleurstof afstonden; terwijl op deze wijze uit twee andere monsters een niet onaanzienlijke hoeveelheid pigment kon worden uitgeschud.

Wanneer runderserum met amylalcohol wordt uitgeschud, gaat er een spoor pigment in den alcohol over. Tegelijkertijd echter wordt de onderste laag in veel meerdere mate ontkleurd dan in overeenstemming is te brengen met de hoeveelheid kleurstof, die in den amylalcohol is overgegaan. Chloroform onttrekt geen kleurstof aan het runderserum.

Daarentegen kan men door aether gemakkelijk het pigment aan eidooier onttrekken. Dit blijkt dus in het bloedserum van de kip in een anderen toestand of binding aanwezig te zijn dan in het ei.

Aan benzine staat de eidooier wederom niets af. Kookt men den dooier, dan kan door benzine een aanzienlijke hoeveelheid worden uitgetrokken.

Uit worteltjes kan door aether, door benzine en ook door alcohol gemakkelijk de kleurstof worden verkregen.

Als men maïs zeer fijn maalt, dan kan men er door aether het pigment aan onttrekken. Gemakkelijker gaat het door koken met alcohol.

Het is niet zonder belang het gedrag van het runderserum tegenover aether en benzine nader te beschouwen. Door schudden met een dezer beide oplosmiddelen verkrijgt men er het pigment niet uit. Wanneer men echter aan het serum aethylalcohol toevoegt, daarna aether en dan met een kleine hoeveelheid water scheidt, gaat het pigment quantitatief in de bovenste (aether) laag over. Wij deden reeds opmerken, dat ook PALMER door dit gedrag van het runderserum getroffen was. Hij meende, (hetgeen wij

overigens niet konden bevestigen), dat kippenserum steeds direct zijn pigment aan aether afstond. Op grond hiervan neemt PALMER aan, dat het kippen-lipochroom in vrijen toestand in het serum aanwezig is, terwijl het lipochroom in het runderserum aan eiwit gebonden zou voorkomen. Van deze door hem caroto-albumine genoemde verbinding heeft hij getracht eenige eigenschappen vast te stellen.

Wij betwijfelen, dat het pigment in het runderserum aan eiwit gebonden voorkomt. Ware dit zoo, dan mocht men verwachten, dat het niet alleen door alcohol maar ook door andere bewerkingen, die het eiwit denatureeren, in vrijheid zou worden gesteld, zoo dat het door aether zou kunnen worden uitgeschud.

Wanneer men evenwel het eiwit van het serum door ammoniumsulfaat uitvlokt, dan met aether of benzine schudt, gaat het pigment daar niet in over.

Evenmin is dit het geval, wanneer men met aether of benzine schudt, na het eiwit door koken te hebben neergeslagen. Toch wordt het eiwit naar te verwachten is, door koken dieper veranderd, dan door neerslaan met alcohol; immers de laatstgenoemde reactie is aanvankelijk omkeerbaar, de eerste niet.

Er is nog een reden, waarom wij meenen, dat de „bevrijdende" werking van den alcohol op het lipochroom, waardoor dit door aether en benzine uitschudbaar wordt, op iets anders berust dan op het ontbinden van het eiwit-molecuul. Terwijl n.l. de denaturatie van eiwit door alcohol betrekkelijk langzaam plaats heeft, geschiedt de werking op het serum, waardoor het lipochroom voor den aether of de benzine toegankelijk wordt, onmiddellijk.

Het lipochroom komt dus vrij tijdens de eerste phase van de inwerking van den alcohol op het eiwit (het uitvlokken), en vóór de tweede phase (het denatureeren).

Er bestaat derhalve, naar onze meening, alle aanleiding te betwijfelen, dat de vrijmaking van het lipochroom door alcohol op eene ontleding eener ondersteIde eiwitverbinding zou berusten. Dat deze alcohol-werking voorkomt, zonder dat er van het vernietigen eener eiwit-verbinding sprake kan zijn — immers in lipochroom-oplossingen, die vrij zijn van eiwit — leert de volgende waarneming.

Men bereidt een geconcentreerde oplossing van carotine door gedroogde en fijn gewreven worteltjes met een mengsel van alcohol en aether uit te trekken. De aether wordt verwijderd. Men houdt dan een fraaie, goudgele, volkomen doorzichtige alcoholische oplossing van carotine over. Wanneer men nu deze oplossing vele malen met water verdunt, zoodat er nog slechts een zeer laag alcohol-

gehalte in het mengsel over is, slaat de carotine niet neer, doch de oplossing blijft helder. Door indampen in vacuo (desgewenscht bij zachte verwarming in het waterbad) worden de resten alcohol, die nog over waren, zooveel mogelijk verwijderd. Ook dan slaat de carotine niet neer, maar men houdt een oplossing over, waarin met het oog geen vaste deeltjes zichtbaar zijn. Zij loopt zonder verandering door het filter. Meer geconcentreerde oplossingen opalesceeren, minder geconcentreerde zijn helder. Het onderzoek, dat Prof. Kruyt zoo welwillend was te verrichten, bevestigde, dat het carotine in deze oplossing zich in colloidalen toestand bevindt. Op deze wijze gelukt het dus het in gewone omstandigheden in water onoplosbare carotine, colloidaal in water op te lossen, gelijk dit bijv. ook voor mastix, cholesterine en vele lipoiden bekend is.

Wanneer men nu evenwel beproeft aan deze colloidale oplossing de carotine door aether te onttrekken, gelukt dit niet. Hoe men ook schudt, zelfs na 2 uren hard schudden in een schudmachine, er gaat geen spoor gele kleurstof in den aether of de benzine over. Maar zoodra men aan het mengsel een kleine hoeveelheid alcohol toevoegt, bijv. op 5 cm^3 colloidale carotine-oplossing en 3 cm^3 aether eenige druppels alcohol, gaat de kleurstof terstond en quantitatief in de bovenste vloeistoflaag, terwijl de onderste laag geheel ontkleurd wordt en gewoonlijk iets sterker opalesceert. Het zekerste resultaat verkrijgt men, als men eerst de enkele druppels alcohol bij de oplossing voegt, daarna den aether.

Dezelfde uitkomst wordt verkregen, als men uit de alcoholische carotine-oplossing, alvorens deze proeven uit te voeren, de vetten door verzeeping en het cholesterine door digitonine grootendeels verwijdert.

Evenals het worteltjes-carotine, kunnen het carotine uit runderen menschenserum, en het xanthophyll uit kippenserum en eidooier op dezelfde wijze in waterige, colloidale oplossing worden gebracht. Deze laatste zijn in meerdere mate opalesceerend dan de carotine-oplossing uit worteltjes, het sterkst de eidooier-oplossing. Zij loopen niettemin alle onveranderd door het filter, en de opalescentie kan door verwijdering der vetten en van het cholesterine veel worden verminderd.

Schudt men deze waterige colloidale oplossingen met aether, dan staan zij daaraan — gelijk voor het carotine uit Daucus carota beschreven is — geen spoor kleurstof af. Voegt men een kleine hoeveelheid alcohol toe en schudt, dan gaat de kleurstof wederom quantitatief in de aetherlaag over.

Het blijkt derhalve, dat alcohol op het lipochroom, ook in wate-

rige colloïdale, eitwitlooze oplossingen, een vrijmakende werking uitoefent. Volkomen dezelfde werking komt toe aan kleine hoeveelheden loog. Voegt men dus aan een waterige carotine-oplossing aether toe (die daaraan zonder meer in het geheel geen kleurstof onttrekt), daarna eenige druppels 10 pc. NaOH, en schudt flink door, dan gaat alle kleurstof in de aether-laag over. Prof. KRUYT was zoo welwillend deze colloïdale oplossingen voor ons te onderzoeken en het vraagstuk met ons te bespreken. Hij vond, dat zij heel fraai het verschijnsel van TYNDALL geven, terwijl onder het ultramicroscoop kleine partikeltjes te zien zijn, die de beweging van BROWN vertoonen. Hij vond verder, dat dezelfde, het lipochroom vrijmakende werking, die alcohol en 10 pc. NaOH ontvouwen, ook toekomt aan allerlei andere zouten, vooral van 2- of 3-waardige metalen. Het fraaist werkt een colloïdale aluminium hydroxyde-oplossing. Voegt men bij de colloïdale carotine-oplossing eenige druppels Aluminiumsol, daarna aether en schudt, dan wordt de onderste laag terstond geheel ontkleurd.

Nadat wij in de ons ten dienste staande literatuur vergeefs naar een dergelijk verschijnsel hadden gezocht, bleek ons, dat WILLSTÄTTER hetzelfde had waargenomen bij waterige colloidale oplossingen van chlorophyll. Hij bereidde deze — gelijk wij de overeenkomstige lipochroom-oplossingen — door aan een alcoholische chlorophyll-oplossing een groote hoeveelheid water toe te voegen, en daarna den alcohol in vacuo te verdampen. Door aether gelukte het hem nu niet het chlorophyll uit de waterige oplossing uit te trekken. Wel ging de groene kleurstof onmiddellijk in den aether over, wanneer hij aan de waterige oplossing een kleine hoeveelheid van een electrolyt had toegevoegd. WILLSTÄTTER heeft niet nagegaan, of ook eenige druppels alcohol „bevrijdend" werken. Hij verklaart de werking van het zout door aan te nemen, dat de in dispersen staat verkeerende chlorophyll-partikeltjes niet voor den aether bereikbaar zijn. De toevoeging van het electrolyt heeft een uitvlokking tengevolge, waarbij de deeltjes aanvankelijk zoo klein zijn, dat zij voor het oog nog niet zichtbaar zijn en de vloeistof volkomen helder schijnt. Eerst allengs komt het tot een zichtbare uitvlokking. Doch ook reeds in het stadium, waarin het tot eene voor het oog nog niet zichtbare uitvlokking is gekomen, zijn de uiterst kleine deeltjes bereikbaar voor den aether, en lossen er in op.

Deze verklaring zal ongetwijfeld ook kunnen gelden voor het door ons bij het lipochroom waargenomen verschijnsel, zoover aan de vloeistof loog, Al-sol, of andere uitvlokkende middelen worden toegevoegd. Zij geeft echter, uit den aard der zaak geen rekenschap

van de ,,vrij-makende" werking van eenige druppels alcohol. Immers daarbij is van uitvlokken geen sprake. Eerder zou de alcohol, althans in voldoende hoeveelheid toegevoegd, de colloidale oplossing in een ware oplossing moeten veranderen.

Een verklaring van het verschijnsel kunnen wij niet geven. Wij meenen echter er een anologie in te mogen zien met een andere, vroeger door ons waargenomen reactie. Bij de studie der galkleurstoffen hadden wij gevonden, dat het bilirubine, zooals het zich in de gal bevindt en in het bloedserum van lijders aan stuwings-icterus, direct en volledig in staat is te koppelen met diazoniumzouten. Verricht men evenwel dezelfde reactie in het bloedserum van patienten lijdende aan den toestand, dien men vroeger haematogenen icterus noemde, dan komt de reactie vertraagd en onvolledig tot stand. De koppeling vindt ook thans echter terstond en volledig plaats zoodra men een kleine hoeveelheid alcohol toevoegt.

Men is gedwongen aan te nemen, dat het bilirubine in het serum bij stuwings-icterus en in galblaasgal, zich in een anderen toestand bevindt dan in het serum bij haematogenen icterus. In het laatste geval heeft het er den schijn van, alsof de bilirubinepartikeltjes niet in staat zijn met de diazonium-oplossing in aanraking te komen, doch hiertoe door de inwerking van kleine hoeveelheden alcohol in de gelegenheid worden gesteld. In dit opzicht gedraagt zich dus de bilirubine in het serum bij den haematogenen icterus evenals het lipochroom in het runderserum.

De overeenkomst in het gedrag eener waterige, colloidale oplossing van carotine met dat van het natieve, lipochroom bevattende runderserum, wekt het vermoeden, dat het carotine ook in het serum zich wellicht in een colloidalen en gelijksoortigen toestand bevindt. Doch dit vermoeden blijkt niet juist: immers de waterige colloidale oplossing laat door de bovengenoemde stoffen (NaOH, Al-sol enz.) het lipochroom uitvlokken zoodanig, dat het door aether kan worden uitgeschud. Voegt men daarentegen deze reagentia aan het natieve serum toe, dan gaat de kleurstof niet in den aether over.

Een ander belangrijk onderscheid tusschen het natieve, lipochroom bevattende serum en de kunstmatige colloidale oplossing, is hunne gevoeligheid tegenover lichtstralen. Reeds andere onderzoekers hebben gevonden, dat het carotine uit Daucus carota (volgens latere onderzoekingen geldt hetzelfde van het xanthophyll) aan het zonlicht blootgesteld, onder opname van zuurstof verbleekt en na eenigen tijd geheel ontkleurt. Met onze onzuivere of ruw gezuiverde oplossingen van de pigmenten in alcohol en aether verkregen wij verschillende resultaten naar gelang van de herkomst van het lipo-

chroom en het oplosmiddel. De waterige oplossingen worden, aan de kwartslamp op korten afstand blootgesteld, na 15 tot 90 minuten bijna geheel ontkleurd naar gelang het oplossingen van het lipochroom uit eidooier dan wel uit Daucus carota betreft. In tegenstelling hiermede worden in deze omstandigheden de natieve stoffen (eidooier, worteltjes, runderserum) niet ontkleurd. In de gevoeligheid tegenover licht bestaat er dus een onderscheid tusschen de natieve oplossingen der lipochromen en de colloidale waterige oplossingen.

Physiologie. — De Heer EUG. DUBOIS biedt eene mededeeling aan over: „*De hoeveelheidsbetrekkingen van het zenuwstelsel bepaald door het mechanisme van het neuron*".

Bij diersoorten met gelijke organisatie van het zenuwstelsel (homoneure soorten) verandert de hoeveelheid van het neuron op gelijke wijze, met betrekking tot de lichaamshoeveelheid, als die van de hersenen [1]), namelijk evenredig met $P^{0{,}5\dot{5}}$ of $P^{5/9}$. In de vaststelling van dat feit kan zeker een bevestiging gezien worden van de juistheid onzer tegenwoordige begrippen omtrent de inrichting van het zenuwstelsel, dat op goede gronden beschouwd werd, ook in zijn hoogste vormen, als geheel te bestaan uit aaneengeschakelde bouwelementen, zeer bijzonder gedifferentieerde cellen, de neuronen, die prikkelingsprocessen (impulsies) in bepaalde richtingen voortgeleiden en prikkelingstoestanden (indrukken) bewaren, afhankelijk van de zintuigen en de spieren en aldus in mechanische afhankelijkheid van het lichaam. De overige bestanddeelen van het zenuwstelsel werden voor niet-essentieel aangezien; zij zouden slechts voor steun en beschutting van de neuronen dienen.

Uit het parallel gaan van de betrekking der *geheele* hersenhoeveelheid met die van het neuron, *daarbij gerekend de mergscheede en het neurilemma*, blijkt nu tevens, dat aan die tusschenstof der essentieele elementaire bestanddeelen in de hersenen gelijke beteekenis moet

---

[1]) Het geldt hier steeds een *verhouding* van twee hoeveelheden, uitgedrukt *in dezelfde maatseenheid*, met betrekking tot een verhouding van twee andere hoeveelheden, die in een andere, mits *voor beide gelijke maatseenheid* kunnen zijn uitgedrukt. Voor twee diersoorten, welker lichaams*gewichten* en hersen*gewichten* P en P_1 en E en E_1 en welker *inhoudsmaten* van homologe neuronen en hun gangliencellen N en N_1, C en C_1 zijn, kan dus gesteld worden

$$\left(\frac{P}{P_1}\right)^{x} = \frac{C}{C_1} \text{ en } \left(\frac{P}{P_1}\right)^{v} = \frac{N}{N_1} \text{ even goed als } \left(\frac{P}{P_1}\right)^{r} = \frac{E}{E_1}\,.$$

Feitelijk bleek aldus

$$v = 2x = r = 0.5\dot{5} \text{ of } {}^{5}/_{9} \quad \text{en} \quad \left(\frac{C}{C_1}\right)^{2} = \frac{N}{N_1}.$$

Overigens ligt het soortelijk gewicht der bestanddeelen van het zenuwstelsel (vrij wel gelijk aan dat van het lichaam) zoo weinig boven 1, dat bij betrekking van het *volume*, in plaats van het gewicht dier bestanddeelen tot het lichaamsgewicht, de exponenten slechts op 0.2754 en 0.5508 (in plaats van $0.2\dot{7}$ en $0.5\dot{5}$) verminderd worden.

worden toegekend als aan de genoemde omhulsels van het axon. Dat *deze* niet een geheel neutrale kon zijn had men reeds lang ingezien. Zooals de voortplanting van het prikkelingsproces in het axon niets gemeen heeft met de geleiding van den electrischen stroom door een metaaldraad, stelt ongetwijfeld vergelijking van de mergscheede met den isolator van een elektrischen kabel deze levende zelfstandigheid meer passief voor dan zij werkelijk is, al neemt zij aan de voortplanting der impulsies ook niet *direct* deel. En met overtuiging kon men aan de neuroglia de eenvoudige functie, steun en beschutting aan de neuronen te geven, ook niet toeschrijven. Ook past zeker de door DONALDSON en HOKE[1]) voor alle klassen der Gewervelde dieren vastgestelde gelijkheid van den inhoud van de mergscheede met dien van het axon, niet wel in de voorstelling, dat de mergscheede slechts dezelfde beteekenis zou hebben als het isoleerend omhulsel des geleiders in den kabel.

Door dat alles en door hetgeen het physiologisch experiment geleerd heeft, doet zich het zenuwstelsel, en derhalve het neuron, steeds meer voor als mechanisme, hoewel klemmend bewijs nog niet kon geleverd worden, vooral omdat eerst sedert weinig jaren verband gezien is tusschen afmeting en verrichting der zenuwvezel. Aldus kon nog twijfel gevoed worden, voornamelijk wat betreft het hersenorgaan, aan de rationale beteekenis ook van de gevonden hoeveelheidsbetrekkingen, die toch zeker het bestaan van, zij het nog onbekend, mechanisch verband aanwijzen.

Want — zoo werd geredeneerd — een deel der hersenen moet, als „het orgaan des geestes", even onafhankelijk zijn van de grootte van het lichaam als de psychische processen, die zich daarin afspelen; kan dan wel mechanische regeling van de geheele hersenhoeveelheid door het lichaam worden aangenomen?

Maar de Mensch staat niet slechts psychisch boven alle dieren, hij onderscheidt zich tevens door de grootste relatieve hersenhoeveelheid en door de buitengewone ontwikkeling juist van dat gedeelte der hersenen waaraan de hoogste functie toekomt. Groote verschillen in de welberekende relatieve hersenhoeveelheid (bepaald door de cephalisatie van het zenuwstelsel) en in de betrekkelijke ontwikkeling der hersendeelen van hooger en lager functie treffen wij ook aan tusschen verschillende diersoorten. Heeft de Mensch, bij gelijk lichaamsgewicht als de Chimpanse, $3^1/_2$ maal het hersengewicht van dien meest menschachtigen diervorm, zoo heeft de Chimpanse toch ook

[1]) H. H. DONALDSON and G. H. HOKE, On the Areas of the Axis Cylinder and Medullary Sheath as seen in Cross Sections of the Spinal Nerves of Vertebrates. Yournal of Comparative Neurology and Psychology. Vol. XV. Chicago 1905, p. 1—16.

2 maal zooveel hersenen als een Java-aap wiens lichaamsgewicht aan het zijne gelijk wierd, en 10 maal zoo veel hersenen als een muis of rat van zijn lichaamsgewicht zou bezitten. Zeer onderscheiden zich van elkander verschillende Zoogdieren ook in het gehalte der hersenen aan hooger en lager georganiseerde deelen. *Hoe groot* tusschen diersoorten wel de psychische verschillen kunnen zijn, vermogen wij niet te beoordeelen; wij zouden daartoe ook niet in staat zijn, al bezaten wij een meer directe maat dan die van de welberekende relatieve hersenhoeveelheid en van de betrekkelijke ontwikkeling van hooger georganiseerde hersendeelen, maar die psychische verschillen houden, zoover wij zien kunnen, verband met de hoeveelheid van het hersenorgaan en de ontwikkeling zijner onderdeelen.

Hoewel nu, naar hetgeen wij zien, wezenlijke, qualitatieve verschillen noch in het eene, noch in het andere opzicht tusschen de soorten redelijkerwijze mogen worden aangenomen, kost het velen toch nog moeite om zich voor te stellen, dat aan die qualitatieve overeenkomst van het zenuwstelsel, zelfs bij de grootste quantitatieve verschillen, wezenlijk gelijke, alleen in graad verschillende „psychische vermogens" beantwoorden. Zij meenen, dat in de hersenen zekere hoeveelheid, hoewel anatomisch niet van de rest te scheiden, mechanisch van het lichaam onafhankelijk en bepaaldelijk voor de „intelligentie" bestemd zou zijn.

Deze in 1885 door MANOUVRIER[1]), hoewel met veel voorbehoud en alleen bij gebrek aan iets beters, geformuleerde meening is in 1907 door LAPICQUE[2]) weerlegd geworden, doordien hij terecht aantoonde, dat aldus wel voor telkens twee psychisch gelijkstaande soorten een gelijke hersenhoeveelheid i kan berekend worden, doch niet voor drie of meer gelijkstaande soorten. Tusschen den Leeuw en den Poema, geeft de berekening van „de hersenhoeveelheid voor de psychische functies" een *vier* maal grooter waarde dan tusschen den Poema en de Kat. Toch kan worden aangenomen, dat deze leden van het Kattengeslacht in de organisatie van de hersenen volkomen gelijkstaan.

Aan deze drie soorten mijner verhandeling van 1897, kunnen nu nog enkele drietallen van andere geslachten worden toegevoegd.

In het Hondengeslacht vindt men tusschen den Wolf en den Jakhals de *drievoudige* waarde voor i als tusschen den Jakhals en den Woestijnvos. Evenzoo geeft de berekening van i tusschen

---

[1]) L. MANOUVRIER, Sur l'interprétation de la quantité dans l'encéphale. Mémoires de la Société d'Anthropologie de Paris. 1885. 2e Série, Tome 3me, p. 316 sqq.

[2]) L. LAPICQUE in Bulletins et Mémoires de la Société d'Anthropologie de Paris. 1908, (Séance du 2 Mai 1907), p. 256 sqq.

den Sumatraanschen Reuzeneekhoorn en den gewonen Eekhoorn het *dubbele* der waarde die door de vergelijking van deze Europeesche soort met den kleinen Hudson-Eekhoorn verkregen wordt; tusschen de Bruine en Zwarte Radt vindt men i ruim *drie* maal zoo groot als tusschen de Zwarte Rat en de Huismuis.[1])

Ook in de hersenen van den Mensch kan zulk een, voor de psychische verrichtingen alleen dienende, van het mechanisme van zijn lichaam onafhankelijke hoeveelheid, redelijkerwijze niet worden aangenomen. De bedoelde hypothese, zonder anatomischen of physiologischen grondslag, moet dus wel worden opgegeven.

Afdoend kan dit bewezen worden uit het mechanisme van het neuron. Is in het neuron geen plaats voor een niet-mechanisch bepaalde hoeveelheid, dan ook niet in het samenstel der neuronen, het zenuwstelsel.

Het bestaan nu van vaste hoeveelheidsbetrekkingen tusschen het neuron en het lichaam en tusschen de deelen van het neuron onderling liet reeds nauwelijks plaats voor twijfel open, dat zij mechanisch bepaald worden; de nadere beschouwing dezer betrekkingen geeft dienaangaande volstrekte zekerheid.

Gebleken is, in de eerste plaats, dat de inhoud van homologe, tevens analoge (gelijk functioneerende) gangliencellen verandert evenredig met de macht $0.2\dot{7}$ of $^5/_{18}$ vanhet lichaamsgewicht.

---

[1]) Noemt men i die hypothetische hersenhoeveelheid (het gewicht), bestemd voor de „intelligentie", m een constante voor den invloed der „masse organique" (MANOUVRIER) op de hoeveelheid (het gewicht) der hersenen, P en P_1 de lichaamsgewichten van telkens twee vergeleken soorten, van welke de eene grooter is dan de andere, E en E_1 hunne hersengewichten, dan is, naar de onderstelling,

$$E = mP + i \quad \text{en} \quad E_1 = mP_1 + i$$

waaruit

$$m = \frac{E - E_1}{P - P_1}$$

en

$$i = E - \frac{P(E - E_1)}{P - P_1}.$$

De gewichten van P en E zijn, in grammen, voor Canis lupus 37000 en 139, voor Canis aureus 10000 en 73 (deze beide naar L. LAPICQUE in Bulletin du Muséum d'histoire naturelle. Paris 1912. N⁰. 1, p. 4), voor Canis zerda 1500 en 25 (naar B. KLATT, in Sitzungsberichte der Gesellschaft naturforschender Freunde, Berlin 1918, p. 37), voor Sciurus bicolor, Sciurus vulgaris en Sciurus hudsonicus 1400 en 12, 323 en 6.1, 159 en 4.1, voor Mus norvegicus, Mus rattus en Mus musculus 448 en 2.36, 200 en 1.59, 21 en 0.43 (naar mijn opgaven in Zeitschrift für Morphologie und Anthropologie, 1914, p. 327 en mijn Verhandeling in de Werken der Akademie van 1897), voor Felis leo, Felis concolor en Felis domestica 119500 en 219, 44000 en 137.5, 3300 en 31 (naar opgaven in dezelfde Verhandeling).

Daar verder, blijkens de gevonden gelijkheid der betrekkingen van verschillende soorten van neuronen en de hersenen, eenzelfde mechanisme moet gelden voor alle neuronen, kunnen wij dit aan de voor het onderzoek meest toegankelijke, de neuronen met perifere zenuwvezels nagaan. Van homologe zenuwvezels nu verandert, bij gelijkvormige diersoorten, de lengte noodzakelijkerwijze evenredig met de lengtemaat van het lichaam, dat is met $P^{0.3\dot{3}}$ of $P^{1/3}$, bij ongelijkvormige diersoorten evenredig met een grooter of kleiner macht van het lichaamsgewicht. Bij ongelijkvormigheid zoowel als bij gelijkvormigheid vindt men evenwel den inhoud van homologe, tevens analoge neuronen evenredig met $P^{0.5\dot{5}}$ of $P^{5/9}$ veranderend. De doorsnede van de zenuwvezel moet dus omgekeerd evenredig met hare lengte veranderen. Aangezien de zenuwvezel verreweg het grootste deel van den inhoud van het neuron uitmaakt kan men de verandering der doorsnede bij gelijkvormige diersoorten van verschillende grootte evenredig met $P^{0.2\dot{2}}$ of $P^{2/9}$ stellen.

Mensch en Muis zijn geen gelijkvormige soorten; de Muis heeft ook relatief veel korter leden, maar toch kunnen homologe en tevens gelijk functioneerende neuronen, zooals de motorische neuronen voor de vingerspieren, naar de zorgvuldige metingen van IRVING HARDESTY [1]), zeer goed vergeleken worden. Bij volwassen muizen vond HARDESTY de zenuwvezel dezer neuronen gemiddeld 35 m.M. lang, en de homologe zenuwvezel van een 72 K.G., dat is 3600 maal meer wegenden man 800 m.M. lang. Deze lengtematen staan tot elkander als 22.86 : 1, dat is als de macht 0.3821 der lichaamsgewichten, terwijl bij gelijkvormigheid de verhouding zou zijn als de macht $0.3\dot{3}$ der lichaamsgewichten of 15.32 : 1. De zenuwvezel van den mensch zou dan slechts 536 m.M. lang mogen zijn. Uit HARDESTY's metingen van de diameters der axonen blijkt de zenuwvezel van den mensch echter in volkomen gelijke verhouding dunner te zijn als zij langer is. Het vlak der doorsnede verandert namelijk evenredig met de macht 0.1693 van het lichaamsgewicht, in plaats van met de macht $0.2\dot{2}$ bij gelijkvormigheid. Aldus vindt men, dat de *inhouden* dezer ongelijkvormige neuronen toch nagenoeg nauwkeurig tot elkander staan als de macht $0.5\dot{5}$ of $^5/_9$ van de lichaamsgewichten en het kwadraat van de inhouden der gangliencellen, zooals het geval zou zijn waren de neuronen gelijkvormig.

In andere gevallen van ongelijkvormigheid is bij de groote soort

[1]) IRVING HARDESTY, Observations on the Medulla spinalis of the Elephant with some Comparative Studies of the Intumescentia Cervicalis and the Neurones of the Columna anterior. Journal of Comparative Neurology, Vol. XII, 1902, p. 171—172.

de betrekkelijke lengte van homologe zenuwvezels *kleiner* dan in het geval van gelijkvormigheid. Maar bij alle verschil van de relatieve lengte en doorsnede der zenuwvezels blijft toch de betrekking tusschen de *inhouden* der neuronen en hunne gangliencellen, dezelfde. Steeds vindt men:

$$\left(\frac{C}{C_1}\right)^2 = \frac{N}{N_1}$$

en steeds verandert de inhoud van ana-homologe gangliencellen evenredig met de macht $0.2\dot{7}$ of $^5/_{18}$ van het lichaamsgewicht:

$$\frac{C}{C_1} = \left(\frac{P}{P_1}\right)^{5/18}.$$

Ware deze macht $0.3\dot{3}$ of $^6/_{18}$, dan zou hare beteekenis ons duidelijker zijn. Want bij gelijkvormige diersoorten van verschillende lichaamsgrootte zijn de bewegingen langzamer en de spiercontracties langduriger, *in verhouding met de grootere lengteafmeting van het lichaam*, in dier voege, dat groote en kleine dieren zich even snel verplaatsen. De Tijger, bijvoorbeeld, verplaatst zich even snel als, doch met langzamer stappen dan de Kat. Het zou voor de hand liggen als in betrekking daarmede de inhoud van de prikkelingsenergie leverende ganglioncel veranderde.

De gevonden evenredigheid wijkt van $\left(\frac{P}{P_1}\right)^{6/18}$ weinig af, maar de afwijking is constant en heeft dus wel een rationale beteekenis. Deze meening vindt steun in het feit, dat de grootte van het netvliesvlak op dezelfde wijze, evenredig met $\left(\frac{P}{P_1}\right)^{5/18}$ verandert. De vergelijking van de receptieve cellen van het netvlies met de gangliencellen van de hersenen is, wegens het ontstaan van dit vlies, als uitstulping van de primitieve hersenblaas, zeker redelijk; inderdaad is de retina een samenstel van neuronen. Maar dan moet het retina-*vlak* ook gelijkelijk met den ganglioncel*inhoud* veranderen. Immers veranderen bij diersoorten van verschillende grootte de indrukken van het netvlies (beelden) met diens vlakteuitgebreidheid, die van de gangliencellen van het ruggemerg en de hersenen met de inhouden dezer cellen. In het netvlies moeten het vlak der doorsnede en de inhoud der receptieve elementen wel gelijkelijk veranderen [1]).

[1]) Ter beoordeeling van de verandering van het vlak der doorsnede van de receptieve retina-elementen met het lichaamsgewicht van homoneure diersoorten zijn de beschikbare gegevens niet voldoende. GISA ALEXANDER SCHÄFER (Pflügers Archiv. Bd. 119 (1907), p. 574) geeft voor de breedte bij den Haas 5.14 en bij het Konijn 4.6 micra aan. De betrekkelijke *doorsnede* 1.248 is hier evenredig met de $^5/_{18}$ macht van het betrekkelijk lichaamsgewicht.

Hoe is dan die constante afwijking van de eenvoudige evenredigheid van den celinhoud met de lengte-afmeting van het lichaam te verklaren?

Op het spoor dezer verklaring brengt ons een ongelijkvormigheid van de cel met betrekking tot hare zenuwvezel. Wij vonden namelijk, dat bij gelijkvormige diersoorten, van verschillende grootte, het vlak der doorsnede van de zenuwvezel verandert evenredig met $P^{0.2\dot{2}}$ of $P^{4/18}$. Deze doorsnede zou bij gelijkvormigheid met de gangliencel, van welke de zenuwvezel uitgaat, moeten veranderen gelijk de $^2/_3$ macht van den inhoud dezer cel, zoodat de celinhoud zelf dan evenredig met $P^{0.3\dot{3}}$ of $P^{6/18}$ zou moeten veranderen. In de werkelijkheid neemt de celinhoud toe en af evenredig met $P^{5/18}$. Van waar bij gelijkvormige diersoorten die ongelijkvormigheid?

Het antwoord op deze vraag levert ons de nadere beschouwing van den celinhoud. Slechts een deel daarvan, het plasma, staat in onmiddellijke betrekking tot de zenuwvezel; de ascilinder ontstaat *in* het plasma, zijne structuur zet zich daarin voort, aan de kern voorbijgaand.

Reeds geruimen tijd nu is het bekend, vooral van de groote gangliencellen, dat sterker dan de kerngrootte toeneemt de celgrootte en derhalve in nog sterker verhouding dan de kern toeneemt het cytoplasma[1]). Het bestaan van een bepaalde hoeveelheidsbetrekking kan hier weder door een machtsvergelijking worden opgespoord. Kent men de inhouden van een groote en een kleine cel C en C_1 en de kerninhouden K en K_1 dan kan de waarde van de macht k voor de betrekking tusschen de beide relatieve inhouden berekend worden naar de vergelijking

$$\left(\frac{C}{C_1}\right)^k = \frac{K}{K_1}.$$

In Tabel I heb ik nu een aantal diameters van gangliencellen en hare kernen, ontleend aan de werken van GIUSEPPE LEVI (1906 en 1908), samengesteld[1]). Ten einde uit de verhouding der lengtematen

[1]) GIUSEPPE LEVI, Studî sulla grandezza delle cellule. 1. Ricerche comparative sulla grandezza delle cellule dei Mammiferi. Archivio Italiano di Anatomia e di Embriologia. Vol. V. Firenze 1906, p. 291—358. Verg. met betrekking tot de verhouding van kern en plasma der gangliencellen, de tabellen en grafische voorstellingen, in het bijzonder de tabel van de spinale gangliencellen, p. 330 en de twee figuren XIX, ook LEVI's besluiten, p. 354.

Verdere gegevens in: G. LEVI, I gangli cerebrospinali. Studî di Istologia comparata e di Istogenesi. Supplemento al Vol. VII dell' Archivio Italiano di Anatomia e di Embriologia. Firenze 1908. 392 pp., 60 Tavole. Deze verhandelingen worden verder aangeduid door 1906 en 1908.

TABEL I. — Diameter van gangliencellen en hare kernen, naar de metingen van GIUSEPPE LEVI (1906 en 1908) en daaraan beantwoordende lengte-afmeting van het plasma dier cellen. (Micra)

Diersoort	Aard der gangliencel	Gemiddelde diameter van de cel	Gemiddelde diameter van de kern	Gemiddelde lengteafmeting van het plasma	Verwijzing naar pag. der verhandelingen v. G. LEVI
1. Bos taurus	Grootste in ganglia spinalia	110	25	85	1908.200
2. Bos taurus	id. id.	104.3	24.1	80.2	1906.330
3. Tragulus kanchil	id. id.	59.5	15.5	44	„ „
4. Lepus cuniculus	id. id.	56	18	38	1908.200
5. Cavia cobaia	id. id.	55	19	36	„ „
6. Cavia cobaia	id. id.	49	16.8	32.2	1906.330
7. Mus decumanus	id. id.	46	16	30	1908.200
8. Mus musculus	id. id.	37.2	14	23.2	„ „
9. Arvicola arvalis	id. id.	25	11.2	13.8	1906.330
10. Felis domestica	Gr. in ganglion spinale cerv. V	81	20	61	1908.200
11. Felis domestica	Gr. in gln. spin. cocc. I	63	17	46	„ „
12. Python (species)	Gr. in ganglia spin.	80	20	60	„ 119
13. Varanus arenarius	id. id.	80	19	61	„ 118
14. Seps chalcides	id. id.	29	11	18	„ 120
15. Bos taurus	Gr. cell. radic. ant. medull. spin. intum. lumb.	54.4	17.4	37	1906.334
16. Mus musculus	id. id.	27.4	11.1	16.3	„ „
17. Canis familiaris	Cellen van Purkinje in cerebellum	31.1	11	20.1	„ 335
18. Canis vulpes	id. id.	23	9	14	„ „
19. Bos taurus	Gr. pyramidencellen v. grijze hersenschors	27.05	12.85	14.2	„ 337
20. Tragulus kanchil	id. id.	17.75	9.95	7.8	„ „
21. Canis familiaris	Ganglion cervicale superius n. sympathici	39.2	14.5	24.7	„ „
22. Putorius putorius	id. id.	20.5	9.5	11	„ „

tot de nauwkeurige verhouding der volumina te kunnen besluiten moeten de cellen gelijkvormig zijn. Aan deze voorwaarde is zooveel mogelijk voldaan door verwante diersoorten te vergelijken of althans diersoorten, van welke bepaalde homologe cellen als gelijkvormig kunnen worden aangemerkt. Ook werden vooral spinale ganglien-cellen voor de berekeningen gekozen, wegens hare regelmatige, ronde gedaante, die als zoodanig reeds meer tot gelijkvormigheid leidt. Het spreekt van zelf, dat cellen van zoo verschillend mogelijke grootte vergeleken werden; individueele afwijkingen treden dan, bij regelmatige betrekkingen, als tusschen de inhouden van de kern, het plasma en de cel ondersteld worden te bestaan, op den achtergrond. De lengteafmeting van het plasma (gelijk aan den kubieken wortel van diens inhoud) werd uit het verschil van den diameter der cel met dien van de kern gevonden.

Door middel van de vergelijking $\left(\frac{C}{C_1}\right)^d = \frac{D}{D_1}$ kan men nu ook den exponent d berekenen voor de betrekking van de plasmainhouden D en D_1 tot de celinhouden C en C_1 en vindt dan de in de eerste getallenkolom van Tabel II staande waarden. Deze naderen meest alle zeer dicht 1.2 of $^6/_5$. In die mate verandert de plasmainhoud sterker dan de celinhoud.

Ook was gevonden $\left(\frac{P}{P_1}\right)^{0.2\dot{7}} = \frac{C}{C_1}$, zoodat $\left(\frac{P}{P_1}\right)^{0.2\dot{7}\,d} = \frac{D}{D_1}$. Met de voor ieder paar vergeleken cellen berekende waarde van d kan aldus telkens de waarde van den plasma-exponent $\lambda (= 0.2\dot{7}\, d)$ in de vergelijking $\left(\frac{P}{P_1}\right)^\lambda = \frac{D}{D_1}$ berekend worden. De uitkomsten dezer berekeningen zijn in de tweede getallenkolom van Tabel II aangegeven. Zij wijken meest alle en gemiddeld niet noemenswaard van $^1/_3$ af.

Voor de berekening moesten, zooals reeds werd opgemerkt, gelijkvormige cellen gekozen worden, ten einde uit den diameter tot den inhoud te kunnen besluiten, maar de algemeene geldigheid van de vroeger gevonden inhoudsbetrekking tusschen de gangliencel en het lichaam en overwegingen in verband met hetgeen volgt laten geen twijfel bestaan, dat ook bij afwijking van den vorm der cel de inhoudsbetrekking van het plasma dezelfde zou blijven, zoodat aldus is vastgesteld:

De plasmainhoud der gangliencel verandert evenredig met den kubieken wortel van het lichaamsgewicht, dat is met de gemiddelde lengteafmeting des lichaams. De plasmainhoud der gangliencel wordt derhalve dynamisch bepaald èn wij mogen dit plasma daarom wel als het *dynamon* der cel aanduiden.

TABEL II. — Berekende waarden der exponenten d, λ ($= 0.2\dot{7}\, d$) en k voor de verandering van den plasma-inhoud D met den cel-inhoud C en met het lichaamsgewicht P, en van den kern-inhoud K met den cel-inhoud C

Diersoorten	Aard der gangliencel	d in $\left(\frac{C}{C_1}\right)^d = \frac{D}{D_1}$	λ in $\left(\frac{P}{P_1}\right)^\lambda = \frac{D}{D_1}$	k in $\left(\frac{C}{C_1}\right)^k = \frac{K}{K_1}$
1. Bos taurus (1) en Mus musculus (8)	Gangl. spin.	1.198	0.3327	0.5348
2. Bos taurus (2) en Mus musculus (8)	id. id.	1.203	0.3342	0.5268
3. Bos taurus (2) en Tragulus kanchil (3)	id. id.	1.070	0.2971	0.7864
4. Lepus cuniculus (4) en Mus decumanus (7)	id. id.	1.202	0.3338	0.5987
5. Lepus cuniculus (4) en Mus musculus (8)	id. id.	1.206	0.3351	0.6143
6. Mus decumanus (7) en Mus musculus (8)	id. id.	1.210	0.3362	0.6288
7. Cavia cobaia (5) en Arvicola arvalis (9)	id. id.	1.216	0.3378	0.6703
8. Cavia cobaia (6) en Arvicola arvalis (9)	id. id.	1.259	0.3497	0.6025
9. Felis domestica (10 en 11, gln. cerv. V en cocc. I)	id. id.	1.123	0.3119	0.6466
10. Python (species) (12) en Seps chalcides (14)	id. id.	1.187	0.3296	0.5892
11. Varanus arenarius (13) en Seps chalcides (14)	id. id.	1.203	0.3341	0.5386
12. Bos taurus (15) en Mus musculus (16)	Rad. ant. med. spin.	1.195	0.3320	0.6555
13. Canis familiaris (17) en Canis vulpes (18)	Purkinje	1.199	0.3330	0.6651
14. Bos taurus (19) en Tragulus kanchil (20)	Gr. pyram. cerebr.	1.422	0.3950	0.6071
15. Canis familiaris (21) en Putorius putorius (22)	Ganglion cervic. sup. n. sympath.	1.248	0.3466	0.6523
Gemiddeld van 15 vergelijkingen . . .		1.209	0.3359	0.6211
„ zonder N⁰. 3 en N⁰. 14 . .		1.204	0.3344	0.6095

De gemiddelde lengteafmeting van het lichaam verandert namelijk omgekeerd evenredig met de snelheid der bewegingen en evenredig met den duur der spiercontracties (vergelijk de Kat met den Tijger), omdat de spierkracht, die door de dwarse doorsnede der spieren bepaald wordt, en het lichaamsgewicht in die verhouding tot elkander staan.

De berekende waarden van den exponent k, in de vergelijking voor de verandering van den kerninhoud met den celinhoud, zijn in de derde kolom van Tabel II aangegeven. Het blijkt, dat deze waarden meest alle en gemiddeld iets beneden $^2/_3$ gelegen zijn, welke waarde k zou moeten hebben, ware de verandering van den kerninhoud evenredig met het oppervlak der cel. Naar de beste voor de berekening van k in Tabel II gebruikte gegevens (met terzijdestelling namelijk van N°. 3 en N°. 14) mogen wij voor de werkelijke waarde van deze macht wel 0.6 of $^3/_5$ aannemen. Deze ligt juist in het midden tusschen die voor evenredigheid met het celoppervlak en met het kernoppervlak, dat is het buiten- en het binnenoppervlak van het plasma. Dit leidt tot het besluit, dat *aan de kern de regeling van de stofwisseling van het plasma* der gangliencel moet worden toegeschreven. Men is aldus gerechtigd, de kern als den assimilator en dissimilator van het plasma — en wel door katalyse of enzymewerking — te beschouwen, en daar van het plasma, dat innig samenhangt met het axon, ongetwijfeld weder uitgaat wat in de zenuwvezel geschiedt (en omgekeerd in het centripetale neuron) kan aan de kern den naam *neurokineet* worden toegekend. [1])

Uit de voor k gevonden waarde is verder af te leiden, dat *de kerninhoud verandert evenredig met* $P^{0.1\dot{6}}$ *of* $P^{1/6}$ *en het kwadraat van den kerninhoud met den plasmainhoud der cel.* Deze beide staan dus in dezelfde betrekking tot elkander als de inhoud der gangliencel en die van hare zenuwvezel. Dit is van groote beteekenis in het mechanisme van het neuron.

Door de gevonden evenredigheid van den plasmainhoud met $P^{1/3}$ wordt nu duidelijk, dat bij gelijkvormige diersoorten van verschillende

---

[1]) Synthesen zoowel als splitsingen kunnen onder de inwerking van dezelfde enzymen tot stand komen.

P. Schiefferdecker (Muskeln und Muskelkerne. Leipzig 1909, p. 150 e.v.) vond, dat bij het Konijn de relatieve kernmassa der aan spierhaemoglobine rijke, roode, spiervezel veel grooter is dan die van de aan spierhaemoglobine arme, witte, spiervezel. In den rooden Soleus is de relatieve kernmassa $2^1/_2$ maal zoo groot als in den uit gelijk gevormde spiervezels bestaanden en met den Soleus samenwerkenden witten Gastrocnemius. Ook dit wijst op katalytisch verband van de kernhoeveelheid met de snelheid der stofwisseling (zuurstofwisseling) van de cel.

grootte het vlak der doorsnede van den ascilinder (en ook van de zenuwvezel) in gelijkvormigheidsbetrekking staat met het plasma der gangliencel waarvan hij uitgaat, derhalve verandert met de $^2/_3$ macht van den plasmainhoud, dat is met $P^{2/9}$ of $P^{0.2\dot{2}}$. De inhoud van de zenuwvezel van gelijkvormige diersoorten, welker lengte evenredig is met $P^{3/9}$ of $P^{0.3\dot{3}}$, moet aldus evenredig met $P^{5/9}$ of $P^{0.5\dot{5}}$ veranderen. En aangezien de gangliencel slechts een zeer klein gedeelte van den inhoud van het neuron uitmaakt (in het boven beschreven motorisch neuron van de vingerspieren van den Mensch, bij voorbeeld, heeft de zenuwvezel 870 maal grooter inhoud dan de gangliencel), kan men ook zeggen, dat met de macht $^5/_9$ of $0.5\dot{5}$ van het lichaamsgewicht verandert de inhoud van het neuron en aldus ook van het samenstel van neuronen, dat wij hersenen noemen[1]).

Zoo treedt dan het rationale karakter van die schijnbaar onbegrijpelijke macht in het licht en daarmede tevens het mechanisme van het neuron.

Ook bij ongelijkvormige soorten, zooals de Mensch en de Muis, zagen wij den inhoud van homologe, tevens analoge (gelijk functioneerende) gangliencellen evenredig met $P^{0.2\dot{7}}$ of $P^{5/18}$ veranderen en mogen dus aannemen, dat de plasmainhoud dier cellen evenredig met $P^{0.3\dot{3}}$ of $P^{1/3}$, derhalve met de *gemiddelde* lengteafmeting (bij gelijkvormige soorten met *iedere* homologe lengtemaat) van het lichaam verandert. De evenredigheid met de *gemiddelde* lengteafmeting van het lichaam is wel een noodzakelijke eisch der samenwerking van alle neuronen in het zenuwstelsel, welker zenuwvezels onderling zeer verschillende lengte bezitten. De betrekkingen der bestanddeelen van den neurocyt moeten dientengevolge zoowel gelden voor ongelijkvormige als voor gelijkvormige diersoorten.

Het bestaan nu van die vaste inhoudsbetrekkingen van het neuron en zijn deelen laat wel nauwelijks plaats voor twijfel over aan het volkomen mechanisch karakter zijner inrichting. Hoewel het niet mogelijk is dit in alle bijzonderheden aan te toonen, omdat nog niet nader bekend is wat in de zenuwvezel, bij het overbrengen van het prikkelingsproces, de impulsies, van of naar de gangliencel, geschiedt,

---

[1]) De graad van nauwkeurigheid der gegevens staat niet toe met zekerheid te onderscheiden of de inhoud van het neuron of alleen die van de zenuwvezel evenredig met het kwadraat van den inhoud der gangliencel verandert. Het kan dus wel zijn, dat de gangliencel, die behalve *station* ook *weg* is voor de impulsies, althans wat betreft haar plasma, in de evenredige doorsnede van de zenuwvezel moet betrokken worden. Dan is de inhoud van het neuron *althans nagenoeg nauwkeurig* evenredig met $P^{5/9}$ of $P^{0.5\dot{5}}$.

kan toch aan hetgeen wij nu van die inrichting weten onze tegenwoordige voorstelling van den aard van dat mechanisme getoetst worden.

Wat dan zich in de zenuwvezel voortplant als impulsies is zeker een dissimilatieproces en hoogstwaarschijnlijk spelen daarbij de kolloieden, die de levende zelfstandigheid bevat, een groote rol. Het plasma van de gangliencel en het axon bezit „spumoiede structuur", is een emulsieachtig schuimmengsel, bestaande uit twee vloeibare phasen. De dichtere van deze kolloiede zelfstandigheden vormt de wanden der spumoiedkamertjes, daarmede semipermeabele oppervlakten, die electief werken op de door het dissimilatief uiteenvallen der molekulen vrijgestelde ionen. De anionen diffundeeren aldus in centrifugale of centripetale richting, van spumoiedkamertje tot spumoiedkamertje [1]).

Stoffelijke deeltjes in ieder geval verplaatsen zich van het eene einde van de zenuwvezel tot het andere. Niet dezelfde deeltjes; de beweging wordt van het eene spumoiedkamertje op het andere, daarvoor gelegene, als het ware van het eene dwarslaagje op het andere, overgebracht, doch de aldus verrichte arbeid moet gelijk zijn aan dien van een dwarslaagje van gelijke massa, dat zich van het eene naar het andere eind van de zenuwvezel bewoog.

Maar niet in de geheele zenuwvezel wordt aldus van het eene eind naar het andere het prikkelingsproces voortgeleid, alleen in het axon. Het axon zien wij zijn centralen oorsprong nemen of centraal eindigen *in* het plasma van den neurocyt, met geleidelijken overgang; het omhult zich eerst op eenigen afstand van dezen met myeline; de mergscheede eindigt aan de spiervezel en de motorische zenuweindplaat is een plaat- of geweivormige uitbreiding van het axon alleen. Ook blijkt aan de perifere einden van afferente zenuwvezels het axon de eigenlijke geleider te zijn. Heeft de mergscheede ongetwijfeld niet de geheel passieve beteekenis van den isolator in den electrischen kabel (evenmin als het axon te vergelijken is met den metaaldraad), zoo neemt zij toch zeker aan de voortgeleiding van het prikkelingsproces niet direct deel.

[1]) Vergel.: W. Nernst, Zur Theorie der elektrischen Reizung. Nachrichten von der Kön. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. (Mathem.-physik. Klasse). 1899, p. 104—108. — Max Verworn, Allgemeine Physiologie. Sechste Auflage. Jena 1915, p. 134 e.v., 319 enz. — O. Bütschli, Untersuchungen über mikroskopische Schäume und das Protoplasma. Leipzig 1892. — Hans Held, Beiträge zur Structur der Nervenzellen und ihrer Fortsätze. (Zweite Abhandlung). Archiv für Anatomie und Entwickelungsgeschichte. Leipzig 1897, p. 204—289. — L. Rhumbler, Das Protoplasma als physikalisches System. Ergebnisse der Physiologie. (Asher und Spiro). Jahrgang XIV. Wiesbaden 1914, p. 484—617.

Met de grootte van de diersoort nu verandert *de inhoud van het axon steeds evenredig met het halve kwadraat van den inhoud der ganglieneel.* De lengte l en het vlak der doorsnede q van het axon (evenals die van de zenuwvezel) veranderen namelijk (zooals boven voor de zenuwvezel besproken werd[1]) omgekeerd evenredig met elkander, zoodat hun produkt lq gelijk blijft. Het produkt lq verandert dus evenredig met $\frac{1}{2} C^2$.

Beschouwen wij in dit verband de voortgeleiding van het prikkelingsproces in de zenuwvezel.

Bij de ontlading van de gangliencel (om ons bij het efferente neuron te bepalen; hetgeen volgt geldt in omgekeerde richting voor het afferente neuron) moet zeker potentieele energie van een of anderen vorm verbruikt worden om den bewegingsarbeid in de zenuwvezel te leveren. Stellen wij ons dezen laatsten voor als verricht door een laagje anionen (of andere stoffelijke deeltjes) in het doorsneevlak van het axon geplaatst, dat de gangliencel met eene snelheid v verlaat, den geheelen weg tot aan het andere eind van het axon aflegt en daar tot rust komt. Dit laagje, welks massa evenredig is met q, moet in de gangliencel een arbeidsvermogen van plaats bezeten hebben evenredig met lq en dan een daaraan gelijk arbeidsvermogen van beweging verkregen hebben evenredig met $\frac{1}{2} qv^2$.

Wij vonden lq ook evenredig met $\frac{1}{2} C^2$, waaruit volgt dat v evenredig is met $\frac{C}{q^{1/2}}$. Aangezien nu bij gelijkvormige diersoorten q evenredig is met $P^{0.2\dot{2}}$ of $P^{4/18}$ en C met $P^{0.2\dot{7}}$ of $P^{5/18}$, vinden wij v evenredig met $P^{0.1\dot{6}}$ of $P^{1/6}$. Dat is dezelfde verhouding in welke met toenemend lichaamsgewicht de kerninhoud grooter wordt. *Met de vergrooting van den kerninhoud evenredig verandert de snelheid der stofwisseling van het cytoplasma en de snelheid van het dissimilatieproces in het axon;* de bedoelde beweging moet men zich aldus in het cytoplasma begonnen denken met eene snelheid die door de grootte van den kerninhoud bepaald wordt. Terecht, inderdaad, kan de kern den naam *neurokineet* dragen. Op de overeenkomst met katalyse of enzyme-werking zij nogmaals gewezen.

Bij ongelijkvormige soorten (en neuronen) verandert de doorsnede van het axon evenredig met een kleiner macht van het lichaams-

---

[1]) De boven bedoelde vlakken der doorsneden van analoge zenuwvezels van den Mensch en de Muis berusten op directe metingen van de diameters der *axonen* door IRVING HARDESTY. Voor de zenuwvezels nam ik het dubbele dier diameters aan, op grond der onderzoekingen van DONALDSON en HOKE e. a.

gewicht dan 0.2$\dot{2}$ of $^4/_{18}$ (tusschen de Muis en den Mensch 0.1693) of met een grooter macht van het lichaamsgewicht. De snelheid v, die een laagje anionen (of andere stoffelijke deeltjes) van het axon aan de gangliencel verkrijgt, moet daarom in het eene geval grooter zijn (tusschen de Muis en den Mensch verandert v in verhouding van $P^{0.1931}$), in het andere geval kleiner dan bij gelijkvormigheid.

Het arbeidsvermogen van beweging aan dat laagje medegedeeld door de gangliencel, welker inhoud in dezelfde betrekking tot het lichaamsgewicht verandert bij ongelijkvormige als bij gelijkvormige soorten, blijft ook op dezelfde wijze veranderen. Want de massa van het laagje, bepaald door de doorsnede van het axon, verandert *omgekeerd evenredig met de lengte* van het axon (dat is tusschen de Muis en den Mensch in verhouding van $P^{0.3821}$), en het kwadraat zijner snelheid (tusschen de Muis en den Mensch in verhouding van $P^{0.3862}$) verandert omgekeerd evenredig met de doorsnede en dus *recht evenredig met de lengte*. Het arbeidsvermogen blijft evenredig met $\frac{1}{2}qv^2$ en met lq.

In een vroegere mededeeling besprak ik het verband tusschen de snelheid der voortplanting van het prikkelingsproces en de grootte der doorsnede van de zenuwvezel en het axon[1]). Het spreekt nu van zelf, dat door het prikkelingsproces, *per eenheid van lengte, in gelijken tijd*, meer arbeid verricht wordt in verhouding met de doorsnede van het axon. Morphologisch beantwoordt daaraan ook, dat het gezamenlijk vlak van de dwars geplaatste wandgedeelten der spumoiedkamertjes met de doorsnede van het axon grooter wordt, want in die mate diffundeeren in gelijken tijd meer anionen.[2])

Aldus vinden in de hoeveelheidsbetrekkingen van het zenuwstelsel de tegenwoordige beschouwingen omtrent den aard van het mechanisme der voortgeleiding van het prikkelingsproces in de zenuwvezel volledige bevestiging.

Tevens blijkt, dat het ten slotte de kern der gangliencel, de neurokineet, is die het mechanisme van het neuron en daarmede van het zenuwstelsel, ja van geheel het dierlijk organisme bestiert. De

---

[1]) De beteekenis der grootte van het neuron en zijn deelen. Deze Verslagen. Deel XXVII (1918), p. 503—520.

[2]) In verband hiermede is de *chronaxie*, die den tijdsduur aanduidt gedurende welken eene zenuw een electrischen prikkel verwerkt, zoodat ze daarop reageert, gering bij dikke, groot bij dunne zenuwvezels: L. Lapicque et R. Legendre in Comptes rendus de l'Académie des Sciences. Paris 1913. Tome 157, p. 1163—1166. — L. Lapicque et R. Legendre in Bulletin du Muséum d'histoire naturelle. Paris 1914, N⁰. 4, p. 248—252. — Over chronaxie ook J. K. A. Wertheim Salomonson, vooral in Nederlandsch Tijdschrift voor Geneeskunde. Jaargang 1919, 2e Helft, N⁰. 15.

zesde macht van den kerninhoud verandert daarbij evenredig met het lichaamsgewicht, of het kwadraat van den kerninhoud evenredig met de lichaamslengte; ook aldus de zesde macht en het kwadraat der snelheid van de beweging der anionen in het cytoplasma en het axon.

AIRY[1]) kende slechts één geval, waarbij in de natuur eene zesde macht tot gelding komt: Een rivier of een zeestroom kan bij de dubbele snelheid een vier-en-zestigmaal zwaarderen gelijkvormigen steen over den bodem voortstooten. In de levenswereld hebben zesde machten groote beteekenis. SUTHERLAND[2]) vond, dat met de zesde machten der broeitijden van alle vogelsoorten en der drachttijden van onderling verwante zoogdiersoorten de lichaamsgewichten, of met de kwadraten dier tijden de lichaamslengten der volwassen dieren evenredig zijn. In al deze gevallen heeft men, gelijk in het hier behandelde, te doen met beweging van of in betrekking tot gelijkvormige lichamen.

Die cytoplastische stofwisseling wordt aldus, evenals deze functioneele stofwisseling van het neuron, mechanisch bepaald en het algemeen voorkomen van hoeveelheidsbetrekkingen tusschen kern en plasma[3]) berust slechts op het mechanisch verband in de afhankelijkheid dezer celbestanddeelen van elkander.

---

[1]) G. B. AIRY in Minutes of Proceedings of the Institution of Civil Engineers. Vol. XXIII. Session 1863—64. London 1864, p. 227.

[2]) ALEXANDER SUTHERLAND, Some Quantitative Laws of Incubation and Gestation. Proceedings of the Royal Society of Victoria. Vol. VII, (New Series). 1895, p. 270—286.

[3]) Zie de onderzoekingen en studiën van: J. J. GERASSIMOW in Zeitschrift für allgemeine Physiologie. Bd. 1. 1902, p. 220—258, — TH. BOVERI in Verhandlungen der Physikalisch-medicinischen Gesellschaft zu Würzburg. Neue Folge. Band 35. 1903, p. 67—88, — R. HERTWIG in Biologisches Centralblatt. Bd. 23, 1903, p. 49—62 en 108—119, — AUG. PÜTTER, Vergleichende Physiologie. Jena 1911, p. 32 e.v.

De Heer J. F. van Bemmelen, die namens de Ned. dierkundige Vereeniging werd afgevaardigd om Prof. M. Fürbringer te Heidelberg, toen hij zijn 50-jarig doctoraat herdacht, geluk te wenschen, complimenteerde bij die gelegenheid tevens den jubilaris als corresponderend lid der Wis- en Natuurkundige Afdeeling van de Akademie en brengt thans, in opdracht van den Heer Fürbringer, diens dank over aan de Afdeeling voor de hem bewezen hulde.

De vergadering wordt gesloten.

---

3 Maart 1920.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING VAN ZATERDAG 31 JANUARI 1920.

DEEL XXVIII.

N°. 7.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.

Waarn^d Secretaris: de Heer A. F. HOLLEMAN.

INHOUD.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van de Heeren MAX WEBER, H. KAMERLINGH ONNES, W. EINTHOVEN en P. ZEEMAN, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Een met renvooi van Zijne Exc. den Minister van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen dd. 14 Januari 1920 N°. 224 Afd. K. W. aan de Afdeeling om bericht en raad doorgezonden request van het Bestuur van het Wiskundig Genootschap *„Een onvermoeide arbeid komt alles te boven"* te Amsterdam, waarin van de Regeering een jaarlijksch subsidie van *f* 1000.— gevraagd wordt ten einde de internationale werkzaamheden van het Genootschap te kunnen voortzetten op een wijze, die in overeenstemming is met de rol, die Nederland op wetenschappelijk gebied dient te vervullen.

De Voorzitter stelt het request in handen van de Heeren J. C. KAPTEYN, C. LELY en W. H. JULIUS met verzoek om prae-advies, uit te brengen in een volgende vergadering.

Aan de Heeren KAPTEYN en LELY, niet ter vergadering aanwezig, zal hiervan kennis gegeven worden.

3°. Een met renvooi van dienzelfden Minister dd. 23 Januari 1920 N°. 283 Afd. K. W. om bericht en raad aan de Afdeeling doorgezonden schrijven aan den Minister van Prof. F. J. J. BUIJTENDIJK te Amsterdam, waarin deze de hulp der Regeering verzoekt voor het in stand blijven van het anthropoiden-station te Teneriffe. Aan dit schrijven is toegevoegd een brief met toelichting van den leider van dat station, Dr. W. KÖHLER.

De Voorzitter stelt de stukken in handen van de Heeren H. ZWAARDEMAKER, J. F. VAN BEMMELEN en E. D. WIERSMA met verzoek de Afdeeling hieromtrent in een volgende vergadering te prae-adviseeren.

4°. Een gedrukte dankzegging namens de Universiteit te Rostock voor het door de Akademie gezonden adres van gelukwensch bij gelegenheid van de herdenking van het 500-jarig bestaan dier Universiteit.

Aangenomen voor kennisgeving.

5°. Bericht van het overlijden op 25 December 1919 van Dr. C. A. Campos Rodrigues, Directeur van het Sterrekundig Observatorium te Lissabon (Tapada).

Aangenomen voor kennisgeving.

6°. Dankbetuigend schrijven van het correspondeerend lid der Afdeeling, Prof. M. Fürbringer te Heidelberg, voor den hem, namens de Afdeeling, overgebrachten gelukwensch bij de herdenking van zijn 50-jarig doctoraat.

Aangenomen voor kennisgeving.

De Voorzitter stelt den Heer J. W. Moll, op diens verzoek, in de gelegenheid om eene korte toelichting te geven van de wordingsgeschiedenis en de strekking van het door de Hollandsche Maatschappij der Wetenschappen te Haarlem uit te geven werk van wijlen het lid der Afdeeling, Prof. C. A. J. A. Oudemans, getiteld: „*Enumeratio systematica fungorum*", waarvan hij een exemplaar van het pas verschenen Deel 1 voor de bibliotheek der Akademie ten geschenke aanbiedt.

Zoölogie. — De Heer J. F. van Bemmelen brengt, mede namens de Heeren J. C. Schoute en C. Ph. Sluiter, het volgende prae-advies uit:

Aan
de leden der Wis- en Natuurkundige Afdeeling van de K. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

De commissie door uwen voorzitter aangewezen om advies uit te brengen omtrent een verzoek aan Z.E. den Minister van O. K. W. door de z.g. Maas-Commissie, ingesteld om te geraken tot een onderzoek naar de veranderingen, die in flora en fauna van de rivier de Maas zullen optreden tengevolge van de kanalisatie dezer rivier, welk verzoek strekt tot toekenning eener subsidie van *f* 5000 's jaars gedurende een tijdperk van 2½ jaar, dan wel een subsidie in eens van *f* 12,500, heeft de eer de Afdeeling der K. A. te adviseeren, aan Z.E. den Minister van O. K. W. te berichten, dat de inwilliging van dit verzoek de Afdeeling zeer gewenscht voorkomt, omdat een dergelijk onderzoek zoowel uit een zuiver wetenschappelijk als uit een oeconomisch-practisch oogpunt voor de kennis der biologie van ons vaderland van veel gewicht is. Uwe commissie kan hieraan toevoegen, dat in den afgeloopen zomer met beperkte middelen en gedurende een korten tijd reeds een onderzoek op kleine schaal heeft plaats gevonden, dat niet slechts de mogelijkheid en uitvoerbaarheid maar ook het belang van systematische biologische verkenning der Maaswateren en oevers heeft bewezen.

(*get.*) van Bemmelen.
,, Schoute.
,, Sluiter.

De vergadering neemt het prae-advies onveranderd over en besluit dit als advies der Afdeeling, met een begeleidend schrijven aan den Minister te zenden.

Palaeontologie. — De Heer MARTIN biedt eene mededeeling aan van den Heer FERNAND MEUNIER te Bonn: „*Quelques insectes de l'Aquitanien* DE ROTT, *Sept-Monts* (*Prusse rhénane*)."

(Mede aangeboden door den Heer VAN BEMMELEN).

La faunule entomologique décrite dans ce travail est assez variée. Elle fait suite à des travaux antérieurs, elle signale de nouvelles formes, complète ou rectifie, s'il y a lieu, les observations de HEYDEN ou formule quelques remarques relatives aux anciennes descriptions de GERMAR.

Dans le monde des Coléoptères, relatons des empreintes bien conservées: Anomala tumulata HEYD., beau Melolonthidae et Stenus scribai HEYD., gracieux petit Staphilinidae. Une aile de Trichoptère ou Phryganien appartient au nouveau genre Ulmeriella. Parmi les insectes métaboles mentionnons la présence, à ROTT, d'intéressants hyménoptères Apides des genres Andrena et Eucera et de minuscules Terebrantia des genres Bracon et Cryptus. D'autres métaboles ne sont pas moins curieux à connaître. Citons d'abord l'empreinte et la contre-empreinte d'un frêle Mycetophilide, ou diptère fungicole Macquart, Boletina philhydra HEYD., espèce si soigneusement décrite par le paléontologiste rhénan; ensuite, un Empide, Empis melia HEYD., dont le dessin du réseau des veines des ailes (nervures) manque d'exactitude et nécessite un complément de diagnose.

Si les Bibionides sont fréquents sur les schistes DE ROTT, en revanche, leur état de conservation est souvent loin d'être parfaite. Bien des formes de GERMAR et de HEYDEN resteront vraisemblablement toujours problématiques ou pour le moins douteuses. En effet, plusieurs des descriptions de ces paléontologistes manquent de précision et leurs dessins sont souvent imparfaits ou fantaisistes! Protomyia veterana HEYD. est une espèce bien critère, par sa petite taille et l'ensemble de ses caractères morphologiques. Bibio heydeni n. sp. (B. pannosus? HEYD.) et Bibio germari n. sp. (B. lignarius? GERM.) sont de si bonnes espèces, DE ROTT, qu'il est possible de les étudier très rigoureusement et de donner de bons dessins de leurs caractères les plus saillants. Les espèces de GERMAR, signalées dans son travail de 1837, ne sont données ici qu'à titre de curiosité, l'examen des insectes fossiles étant encore à cette époque tout-à-fait rudimentaire. On sait

que leur étude n'a commencé à être basée sur des données rigoureuses, et n'a pris un réel essor, que depuis les remarquables travaux de feu S. H. SCUDDER.

Description des espèces.

1. Nevroptera.
   Trichoptera.
   Genre Ulmeriella nov. gen.
   U. bauckhorni n. sp.

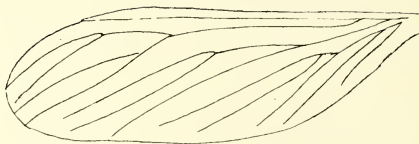


Fig. 1.

Dans des travaux antérieurs,[1]) j'ai décrit Phryganea ulmeri du Sannoisien d'Aix, en Provence, et Phryganea elegantula, de l'Aquitanien DE ROTT[2]). La collection de Monsieur BAUCKHORN, de Siegburg, renferme l'empreinte et la contre-empreinte d'un autre Trichoptère, à curieuse morphologie de la veination (nervation) des ailes.[3])

La nouvelle espèce, représentée seulement par une aile, mesure dix millimètres de longueur et 3 millimètres de largeur.

Nervure sous-costale anastomosée aux trois quarts de la longueur du bord antérieur de l'aile, Radius simple, puis offrant deux fourches; son secteur sortant au delà du milieu de la longueur de l'aile, fourche de ce secteur plus longue que la première fourche du radius; nervure médiane d'abord simple, à la base de l'aile, ensuite longuement fourchue: la branche supérieure de cette fourche l'est aussi, l'inférieure est simple. Trois nervures cubitales simples et deux[4]) nervures anales qui le sont aussi.

---

[1]) Entomolog. Mitteil. Bd. VII. N⁰. 10—12. S. 198—200 u. 3 Fig.; Berlin 1918.

[2]) Jahrb. d. preuss. geol. Landesanstalt. Bd. XXXIX. S. 143. Taf. 10, fig. 1. Berlin 1918—19.

[3]) Le manque de réticulation du champ alaire et la conservation du fossile empêchent de décider avec quel genre de trichoptère le nouveau type de ROTT a le plus de rapports phylogéniques.

[4]) Cette partie de l'aile est un peu altérée par la fossilisation.

2. Coleoptera.
Staphylinidae.
Genre Stenus, Latr.
Stenus scriboai[1]) Heyd.
(Palaeontograph. Bd. XV, S. 137; Taf. 22, fig. 13).

Ce Staphylien est une bonne espèce. Il a six millimètres de longueur. Tête arrondie, assez aplatie, moins large que le thorax, qui est aussi long que large. Elytres du tiers de la longueur de l'abdomen, ce dernier organe est composé de six segments. Fémurs renflés en massue, amincis à la base; tibias cylindriques, assez robustes.

Les antennes, les articles tarsaux et les ailes postérieures ne sont pas représentés sur le schiste.

Coll. Bauckhorn. 1 spécimen.
Melolonthidae.
Rutelini.
Genre Anomala Samouell.
Anomala tumulata Heyden.
(Palaeontographica Bd. XV, S. 140; Taf. 23; fig. 18—19).

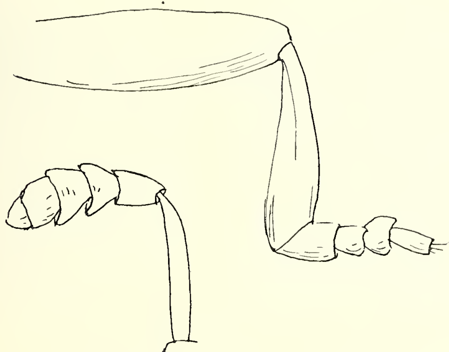


Fig. 2. Fig. 3.

Cette espèce a déjà été assez bien décrite par Heyden. Je complète ici la diagnose en l'accompagnant d'une reproduction phototypique, plus précise que celle de l'auteur allemand.

Tête petite et aussi large que le thorax. Antennes assez longues

[1]) Dans „Verhandelingen der K. Akademie van Wetenschappen van Amsterdam," p. 3. 1917, (du tiré à part) ce mot est erronément écrit comme Scribei. Cette espèce est dédiée à feu *Scriba*.

et composées de six articles; le scape cylindrique et plus long que les antres articles suivants réunis, qui sont plus larges que longs; le dernier article sub-ovoïde. Thorax (il devait être convexe) distinctement plus large que long; scutellum minuscule; élytres[1]) recouvrant les segments de l'abdomen, ovoïdes et ornés d'un sillon, très distinct, longeant parallèlement, à peu de distance, leur bord antérieur. Pattes robustes, fémurs assez dilatés et un peu plus longs que les tibias; articles tarsaux antérieurs composés de 4 articles; le 1er environ aussi long que les deux suivants réunis, le 4è plus long que le troisième; ongles des tarses courts, un peu robustes. Cavités des hanches bien développées.

Longueur du corps 6 mm.

Empreinte et contre-empreinte Coll. BAUCKHORN.

3. *Hymenoptera.*

Apidae.

Les Apides sont rarement conservés sur les schistes aquitaniens du Rhin. V. HEYDEN a signalé naguère deux espèces, assez frustes, Apis dormitans et Anthophora effosa. J'ai décrit, en 1915[2]), Apis oligocaenica du même gisement, dont il m'a été possible de donner tous les détails de la veination des ailes antérieures. L'espèce signalée brièvement, ci-dessous, me semble devoir se ranger avec les Andrénides du genre Andrena. On sait que chez les Halictes, le dernier segment dorsal de l'abdomen est orné d'un sillon longitudinal, très caractéristique, chez toutes les espèces de ce genre.

Genre Andrena Fabr.

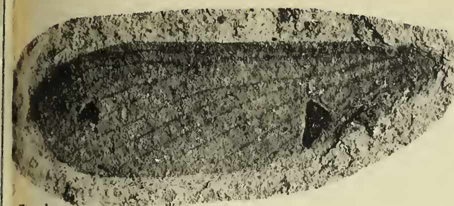
Andrena tertiaria n.sp.

♀-Tête un peu plus large que le thorax. Antennes robustes, insérées en dessous du milieu de la face et composées de treize articles: le scape assez long, le funicule cylindrique et formé d'articles environ aussi longs que larges; le dernier article des antennes paraissant assez conique; mandibules robustes, larges, et échancrées à l'extrémité. Mésothorax convexe, scutellum semilunaire. Abdomen ovoïde, à premier segment plus développé que les suivants; le dernier assez conique au bout. Epines des tibias très appréciables; métatarse postérieur plus long que les articles 2—5 pris ensemble. Ailes aussi longues que l'abdomen, mais à veination très éffacée[3]) sur le schiste.

[1]) Ils étaient lisses, très vraisemblablement.

[2]) Zeitschrift d. deutschen geol. Gesellschaft. Bd. 67 S. 210 Taf. 21 Fig. 4; Berlin.

[3]) Elle devra être décrite après l'examen de spécimens, en meilleur état de conservation.


Fig. 1.

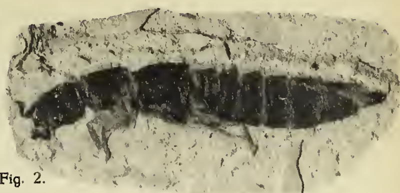

Fig. 2.


Fig. 2a.


Fig. 7.


Fig. 3.


Fig. 6.

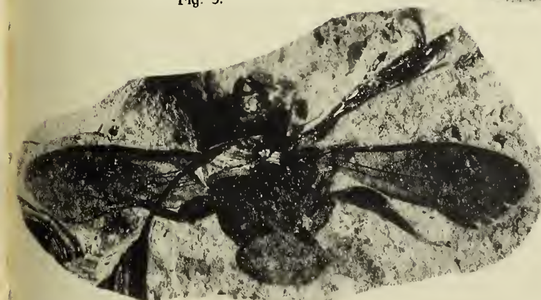

Fig. 5.


Fig. 4.

Ferdinand Bastin, phot.

HELIOTYPIE, VAN LEER, AMSTERDAM

Longueur du corps 3 mm.

Observation: Au dire de Menge, le genre Andrena a été observé dans l'ambre de la Baltique; je ne l'ai jamais rencontré parmi plusieurs milliers d'inclusions d'insectes du succin:

Genre Eucera Latreille.

Eucera mortua n. sp.

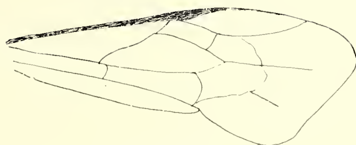


Fig. 4.

Parmi les Anthophorides fossiles, on ne connait que quelques formes tertiaires du genre Anthophora de l'Aquitanien de Rott. Von Heyden signale Anthophora effosa (Palaeontographica, Bd. X, S. 76; Taf. 10, Fig. 10). La description de cette espèce est peu précise. De Corent (France), feu E. Oustalet donne la diagnose de Anthophora gaudryi. O. Heer et d'autres paléontologistes citent plusieurs espèces des gisements d'Oeningen et de Radoboy. Le genre Anthophora a été observé dans le succin du Samland. A ma connaissance, le genre Eucera Latreille n'a jamais été remarqué sur les plaquettes de Rott. Eucera mortua est une des plus récentes trouvailles de M. l'Ingénieur Bauckhorn, de Siegburg.

Longueur de l'insecte 7 mm., longueur de l'aile 6 mm., largeur 3 mm.

L'insecte est fortement écrasé sur le schiste bitumineux. Toutefois, les caractères de la veination des ailes, des pattes et des organes copulateurs sont si bien conservés qu'il est aisé de ranger, avec certitude, cette nouvelle forme d'apide dans le genre Eucera.

♀-Tête robuste et paraissant aussi large que le thorax, qui était vraisemblablement entièrement ponctué. Pattes courtes et à tibias bien élargis pour la récolte du pollen et ornés, à leur extrémité postérieure, de calcars très distincts; articles tarsaux robustes, surtout le métatarse, qui est environ aussi long que les articles deux à cinq pris ensemble; ongles des tarses robustes, et paraissant unidentés. Abdomen ovoïde; organes copulateurs saillants et bifides à l'extrémité[1]). On sait que chez les Anthophora et les Eucera, les armures copulatrices des ♂ fournissent de bons caractères spécifiques pour le démembrement des espèces affines.

[1]) La fossilisation empêche de décrire le détail de leur structure morphologique.

Ailes antérieures offrant une cellule radiale et deux cellules cubitales dont la deuxième reçoit les deux nervures recurrentes. Ailes postérieures non distinctes.

Terebrantia.

Braconidae.

Genre Bracon Fabr.

Bracon rottensis, Meun.:

Zeitschr. d. deutsch. Geol. Gesellsch. Bd. 67, S. 224—225, Taf. XXVII, fig. 2; Berlin 1915.

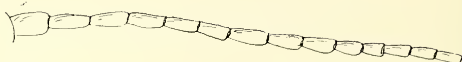


Fig. 5.

♀-Antennes assez longues, articles cylindriques et environ 3 fois aussi longs que larges. Tête un peu plus large que le thorax et tant soit peu aplatie. Scutellum du thorax bien développé. Abdomen ovoïde, les stylets de la tarière plus longs que cet organe. Pattes assez robustes (elles sont peu indiquées sur le schiste). Pour les autres caractères, voir la diagnose de 1915.

Coll. Bauckhorn de Siegburg.

Observation. Ce Braconide s'observe, assez fréquemment, sur les plaquettes de Rott. La ponctuation du thorax semble avoir été comme chagrinée.

Cryptidae.

Genre Cryptus Fabr.

Cryptus sepultus n. sp.

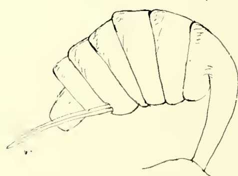


Fig. 6.

On ne connaît que peu les Cryptides fossiles. Oswald Heer signale une espèce douteuse des schistes d'Oeningen; Menge mentionne, sans les décrire, des Térébrants de ce genre de l'ambre de la Baltique; Charles Brues a observé des Cryptines sur les plaquettes miocéniques de Florissant. Je n'en ai pas remarqué dans l'ambre sicilien ni dans le Copal subfossile de Zanzibar. L'espèce de la collection Bauckhorn pourrait être mieux conservée; elle se classe cependant rigoureusement avec les Cryptus. Longueur de l'insecte 5 mm.

♀-Tête arrondie et aussi large que le thorax. Antennes cylindri-

ques[1]) et paraissant être ornés d'articles rapprochés, comme c'est le cas chez les Cryptus GRAVENHORST. Dos du mésothorax et du métathorax gibbeux; ailes antérieures à nervation caractéristique des Cryptus, avec stigma très distinct et cellule radiale divisée; pas de cellule aréolaire? Ailes postérieures peu visibles. Abdomen composé de sept segments: le premier assez long, formant pétiole, un peu renflé après sa base, le deuxième segment cupuliforme; la tarière, qui est tigelliforme, sort du cinquième segment ventral; elle a environ la longueur des segments précédents, non compris le pétiole. Les fémurs et les tibias sont robustes, les articles tarsaux un peu grêles.

4. *Diptera.*

Empidae.

Genre Empis, LINNÉ.

Empis melia, HEYDEN.

(Palaeontographica, Bd. XVII, S. 259—260; Taf. 45, fig. 27).

L'ambre renferme une intéressante faunule de diptères de la famille des Empidae, notamment des Empis et des Rhamphomyia. Ils doivent être rares sur les schistes de ROTT car VON HEYDEN ne décrit de ce gisement que Empis melia, espèce qui n'a que $2^1/_2$ lignes de longueur.

Le fossile, mentionné ici, a 10 millimètres de long, une longueur alaire de 8 mm. et une largeur de 3 millimètres. Je le considère comme la ♀ de cette espèce, l'exemplaire signalé par v. HEYDEN étant vraisemblablement le ♂. On sait que ches les Empis, les mâles ont la taille beaucoup moins grande que chez les femelles.

Le thorax et l'abdomen sont robustes. Les ailes offrent la veination si caractéristique des Empis mais imparfaitement figurée par VON HEYDEN. Pattes postérieures vigoureuses et courtement ciliées: les fémurs et les tibias d'égale longueur; métatarses environ aussi longs que les articles 2—5 réunis; le deuxième article à peu près aussi long que les articles trois et quatre pris ensemble, le cinquième plus court que le quatrième; ongles des tarses paraissant grêles.

Coll. BAUCKHORN. Empreinte et contre-empreinte.

Mycetophilidae.

Genre Boletina Staeger.

Boletina philhydra HEYD.

(Palaeontographica Bd. XVII, S. 246; Taf. 44, fig. 11.)

[1]) Elles sont trop altérées par la fossilisation pour décrire le détail de leur structure.

♀-Tête un peu aplatie et un peu plus large que le thorax. Ocelles indistincts. Antennes dépassant notablement la longueur du

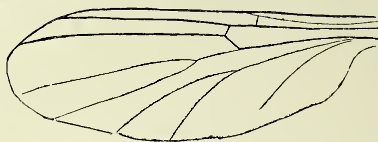


Fig. 7.

thorax; les deux premiers articles et ceux de l'extrémité peu appréciables[1]), les autres articles cylindriques et un tiers plus longs que larges. Palpes non représentés sur le schiste. Thorax un peu gibbeux et orné, aux côtés latéraux, de rares cils, écusson garni au bout de deux cils, assez longs. Le thorax devait être pourvu de trois bandes ou fascies de teinte plus sombre que le restant du thorax. Ailes plus longues que l'abdomen. Nervule assistante réunie au bord costal un peu avant le dessus de l'extrémité de la cellule humérale. Bord costal alaire peu prolongé après le cubitus (radius sec. Comstock and Needham). Pétiole de la fourche discoïdale (médiane) assez long, fourche posticale (Cubitale) distinctement plus longue que la discoïdale. Les deux nervures anales sont peu accusées. Abdomen de six? segments, finement ornés de cils courts et munis, à l'extrémité de chaque segment, d' une large bande de teinte sombre; bout de l'abdomen (oviducte) assez effilé[2]). Parties externes des tibias ornées de rares cils espacés; calcars assez longs, surtout les postérieurs. Articles tarsaux de la troisième paire de pattes longs, métatarse de cette paire plus long que les articles 2—5 réunis.

Coll. Bauckhorn. Empreinte et contre-empreinte.

♂ inconnu.

Bibionidae.

Genre Bibio Linné.

Bibio germari n. sp.

Bibio lignarius? Germar.

Bibio lignarius? Heyden.

L'espèce décrite par Germar, comme B. lignarius, est très problématique. Il en est de même de la fig. 23 des „Insecta carbonum

---

[1]) On ne peut compter exactement le nombre de leurs articles.

[2]) Les lamelles ne sont pas représentées sur le schiste.

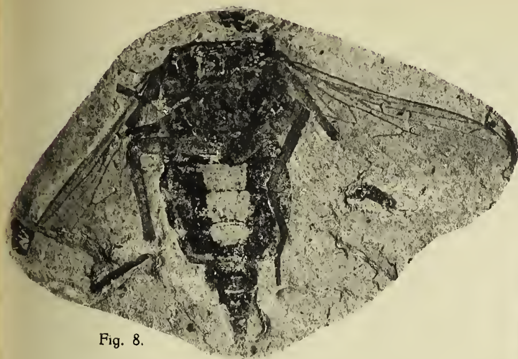


Fig. 8.



Fig. 9.

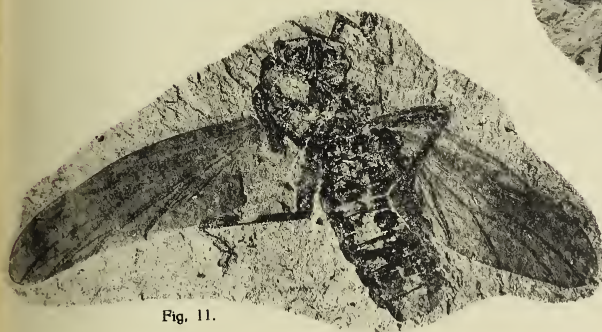


Fig. 11.

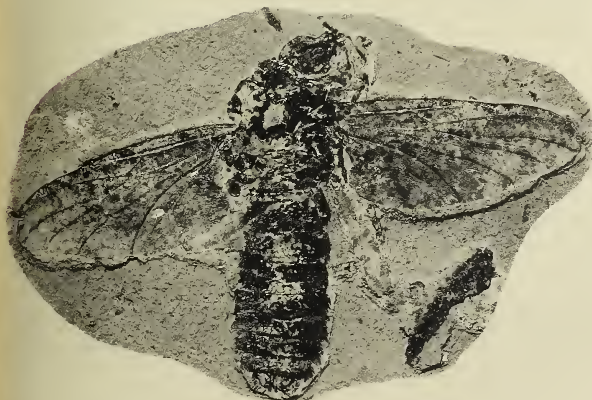


Fig. 10.



Fig. 12.

Ferdinand Bastin, phot.

HELIOTYPIE, VAN LEER, AMSTERDAM

fossilium" et de celle de HEYDEN „Palaeontographica Bd. VIII. S. 14 Taf. I fig. 4". La nouvelle forme, dont la diagnose suit, est représentée

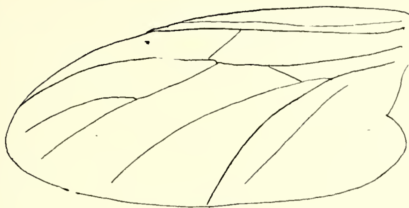


Fig. 8.

par l'empreinte et la contre-empreinte, d'une conservation remarquable.

Ce Bibionide mesure 12 mm. de longueur, l'aile a 9 mm. de long et $3^1/_2$ mm. de large.

♀-Tête assez grande, orbiculaire et un peu moins large que le thorax. Yeux bien séparés sur le front. Pipette robuste et ornée de cils courts. Cou très appréciable. Thorax assez gibbeux. Abdomen largement ovoïde, de sept segments, dont les côtés sont trés distinctement garnis de poils courts; dernier segment échancré à la partie centrale; lamelles de l'oviducte cylindriques. Ailes assez larges (elles devaient être assez enfumées [1]), la sous-costale plus rapprochée de la nervure radiale que du bord costal; le secteur du radius, qui part de la radiale avant le milieu de la longueur de l'aile, n'atteint pas l'apex de cet organe. Une petite nervule transversale relie le secteur du radius à la médiane. Cette dernière longuement fourchue; fourche de la nervure cubitale partant à peu de distance de la base de l'aile qui est pourvue de „Flügellappen" ou lobes alaires. L'aile paraît avoir deux nervures anales. Les pattes, peu représentées sur le schiste, sont ornées de courts cils.

Coll. BAUCKHORN.

♂ Inconnu.

Bibio heydeni n.sp.

Cette espèce correspond peut-être à B. pannosus, forme de Bibionidae très imparfaitement décrite et figurée par GERMAR. L'exemplaire de la collection BAUCKHORN, d'une conservation remarquable, permet d'en donner une diagnose plus précise.

---

[1]) Elles sont très foncées chez B. infumatus Meun. et aussi plus longues et plus arges.

♀. Ce Bibionide a 10 mm. de longueur, l'aile mesure 10 mm. de long et 3 mm. de large.

Les ailes sont un peu enfumées; la sous costale court paralèlement à la costale et se réunit à cette dernière avant le milieu de la longueur de l'aile. Le radius s'anastomosant aussi au bord costal, à peu de distance de la sous-costale; secteur du radius un peu convexe et n'atteignant pas l'apex de l'aile; une nervule transversale oblique, dirigée vers le bout de l'aile, réunit la nervure radiale à son secteur; nervure médiane fourchue, la nervure cubitale a la base de la fourche rapprochée de la base de l'aile; une nervule transversale oblique, dirigée vers la base de l'aile, relie la base de la fourche médiane à la branche supérieure de la fourche cubitale; il y avait probablement 2 nervures anales rapprochées. Abdomen cylindrique, assez large (il a 3 mm.), de sept segments bien arrondis aux bords latéraux et paraissant ne pas être ornés de cils, comme c'est le cas chez B. germari; Lamelles de l'oviducte petites, cylindriques.

♂ Inconnu.

Protomyia veterana Heyd. (Meun.)

(Palaeontographica Bd. XIV, S. 25, Taf. 8, fig. 4).

Par sa petite taille et sa forme trapue, cette espèce est bien reconnaissable.

Longueur de l'insecte $4^1/_2$ mm., l'aile mesure 5 mm. de long et 2 mm. de large.

♀-Tête arrondie et aussi large que le thorax. Yeux bien saillants; abdomen ovoïde et composé de sept segments. Ailes notablement plus longues que l'abdomen, assez larges; nervure sous-costale anastomosée au bord costal, un peu au delà du milieu de sa longueur. La distance entre Sc. et Ra. plus courte que celle entre Ra. et Ra_2. (secteur du radius). Ce dernier n'atteignant pas l'apex de l'aile. Pétiole de la fourche médiane environ aussi long, que la nervule unissant le secteur du radius à la nervure médiane (discoïdale). Fourche cubitale distinctement plus longue que la médiane. Dessous du dernier segment ventral comme incisé au centre. Pattes assez robustes.

Coll. Bauckhorn. 1 spécimen

♂ Inconnu.

— *Quelques types de* Germar. —

L'Institut paléontologique de l'Université de Bonn possède quelques types du paléoentomologiste de Halle.

Ce sont les espèces suivantes: Buprestis carbonum, B. major, Ypsolophus insignis, Prionites umbrinus, Tenebrio effosus, Saperda lata, Silpha striatum, Alydus pristinus, Bibio xylophilus, Locusta exstincta. Sous l'influence des actions chimiques prolongées et de l'air, ces fossiles sont devenus trop frustes pour les décrire et pour en donner de bonnes reproductions phototypiques.

EXPLICATION DES FIGURES.[1] (Texte).

Fig. 1. Aile antérieure de Ulmeriella bauckhorni nov. gen. n. sp.
Fig. 2. Antenne de Anomala tumulata Heyd.
Fig. 3. Articles tarsaux de ce Melolonthidae.
Fig. 4. Aile de Eucera mortua n. sp.
Fig. 5. Antenne de Bracon rottensis Meun.
Fig. 6. Abdomen de Cryptus sepultus n. sp.
Fig. 7. Aile de Boletina philhydra v. Heyd. (Meun.)
Fig 8. Aile de Bibio germari n. sp.

EXPLICATION DES PLANCHES.[2]

Fig. 1. Ulmeriella bauckhorni nov. gen. n. sp.
Fig. 2. Stenus scribai Heyden.
Fig. 3. Anomala tumulata Heyden.
Fig. 4. Andrena tertiaria n. sp.
Fig. 5. Eucera mortua n. sp.
Fig. 6. Bracon rottensis Meun. ♀
Fig. 7. Cryptus sepultus n. sp.
Fig. 8. Empis melia Heyden. ♀
Fig. 9. Boletina philhydra n. sp.
Fig. 10. Bibio germari n. sp.
Fig. 11. Bibio heydeni n. sp.
Fig. 12. Protomyia veterana Heyden.

---

[1]) Elles ont été faites par Mme F. Meunier.

[2]) Les clichés ont été exécutés, avec soin, par mon ami M. F. Bastin d'Anvers.

Geologie. — De Heer MOLENGRAAFF biedt eene mededeeling aan van den Heer H. A. BROUWER. *„Kristallisatie en Resorptie in het Magma van den Vulkaan Roeang". (Sangi eil.).*

(Mede aangeboden door den Heer WICHMANN).

(Medegedeeld in de vergadering van 29 November 1919).

De vaste lava van de hoogste pieken van het eiland, die de oudste zichtbare vulkanische producten van den Roeang vulkaan voorstellen, vertoonen mikroskopisch een groote overeenkomst met lava en propmassa der eruptie van 1904 en met de producten der jongste eruptie [1], [2]). Het zijn alle hypersteenaugietandesieten. Het uitgebreide gesteentemateriaal dat door mij in 1915 langs de hellingen van den vulkaan werd verzameld en dat van verschillende erupties afkomstig kan zijn komt hiermede overeen, bijna alle mikroskopisch onderzochte gesteenten zijn eveneens hypersteenaugietandesieten, daarnaast komen in veel geringer hoeveelheid hypersteenaugietamphiboolandesieten en een enkel olivijnhoudend gesteente, nl. een augiethypersteenamphiboololivijnbasalt, voor.

Amphibool en olivijn behooren dus tot de zeldzame mineralogische bestanddeelen van het magma, dat de oppervlakte heeft bereikt, maar de talrijke insluitsels, die in de uitgeworpen producten werden aangetroffen, stellen ons in staat om de kristallisatieproducten van het magma op grootere diepte te beoordeelen. Vooral de homoeogene insluitsels [3]) zijn zeer talrijk, deze zijn niet slechts mineralogische merkwaardigheden, maar ze toonen aan welke mineralen op grootere diepten uit het magma kunnen kristalliseeren en vullen de leemten tusschen de gegevens, welke door de studie van de effusiefgesteenten alleen worden verkregen, aan.

Een overzicht der vulkanische gesteenten van den Roeang met de daarin aangetroffen insluitsels volgt hieronder:

1. *Oudste vulkanische producten.*

Hypersteenaugietandesieten van de hoogste pieken van het eiland

[1]) M. KOPERBERG, Verslag van een onderzoek naar de uitbarstingen in 1904 op het vulkaaneiland Roeang bij Tangoelandang (Sangi- en Talaoet-eilanden). Jaarb. Mijnwezen 1909. Wet. Ged. blz. 207 e. v.

[2]) H. A. BROUWER, Het vulkaaneiland Roeang (Sangi-eilanden) na de eruptie van 1914. Tijdschr. Kon. Ned. Aardr. Gen. 1915.

[3]) A. LACROIX, Les enclaves des roches vulcaniques.

met phenocristen van sterk zonairen plagioklaas, van hypersteen, augiet en erts in een glasarme grondmassa derzelfde bestanddeelen.

II. Producten der eruptie van 1904.

Hypersteenaugietandesieten van de propmassa, die na de eruptie geleidelijk in den krater is verrezen en bij de eruptie van 1914 weer grootendeels is uitgeschoten. Hypersteenaugietandesieten van den lavastroom, die langs de zuidhelling tot in zee is afgevloeid.

Insluitsels in deze gesteenten.

Het zijn fijn- tot middenkorrelige of grofkorrelige, soms porphyrische gesteenten, die doorgaans rijk zijn aan plagioklaas en bovendien een of meerdere der volgende mineralen bevatten: hypersteen, augiet, amphibool van wisselende kleur en erts. Glas is soms aanwezig en wordt door de veldspaten omsloten of komt als laatste opvullingsmassa tusschen de overige bestanddeelen voor. De plagioklaas der insluitsels is, in tegenstelling met die der omsluitende andesieten niet of slechts zwak zonair gebouwd en behoort tot basische mengsels met ongeveer de samenstelling van basischen labradoor of bytowniet.

De volgende mineraal-combinaties kunnen worden onderscheiden:

1. plagioklaas, bruine amphibool, weinig hypersteen, augiet en magnetiet. De bruine amphibool is somstijds weinig, in andere insluitsels zeer sterk geresorbeerd en soms geheel verdwenen.

2. plagioklaas, bruine, zwak geresorbeerde amphibool met veel hypersteen, augiet en magnetiet.

3. plagioklaas, geheel geresorbeerde bruine en niet geresorbeerde licht groene amphibool met weinig hypersteen, augiet en magnetiet.

4. plagioklaas, lichtgroene amphibool, hypersteen, augiet en magnetiet.

5. plagioklaas, hypersteen, augiet, magnetiet en lichtbruin glas.

6. plagioklaas met weinig magnetiet.

7. fijnkorrelig mengsel van lijstvormigen plagioklaas, glas, magnetiet en weinig pyroxeen.

III. Producten der eruptie van 1914.

Zeer veel van het materiaal, dat thans de hellingen van den Roeang bedekt, is zonder twijfel van de jongste eruptie van den vulkaan afkomstig. Met zekerheid behooren tot de producten der jongste eruptie de blokken en bommen welke op den lavastroom van 1904 liggen en door hun lichtgrijze frissche kleur zich van al het overige uitgeworpen materiaal onderscheiden. Ook deze gesteenten zijn pyroxeenandesieten met hypersteen en augiet beide.

Insluitsels in deze gesteenten.

In vele opzichten komen de insluitsels met die der vorige overeen, in enkele werd bovendien olivijn in belangrijke hoeveelheid aangetroffen.

We onderscheiden de volgende combinaties:

1. plagioklaas, bruine amphibool, hypersteen, augiet en magnetiet. De bruine amphibool is steeds en soms geheel geresorbeerd. In het laatste geval is slechts weinig hypersteen en augiet buiten de resorptiezomen in afzonderlijke kristallen aanwezig.

2. plagioklaas en lichtgroene amphibool. De amphibool is ten deele geresorbeerd en veranderd in een mengsel van augiet en erts.

3. plagioklaas en groenbruine, zoo goed als niet geresorbeerde amphibool met weinig magnetiet.

4. plagioklaas, hypersteen, augiet en magnetiet.

5. plagioklaas met zeer weinig pyroxeen.

6. plagioklaas, ten deele geresorbeerde olivijn, hypersteen (en augiet), weinig erts en glas. Vanuit het omsluitende gesteente dringen glasaders in het insluitsel binnen.

IV. *Overige vulkanische producten.*

Behalve de bovengenoemde gesteenten, die met zekerheid tot de producten van een bepaalde eruptie kunnen worden gebracht, werden tal van gesteenten onderzocht, die wel in hoofdzaak tot de producten der beide jongste erupties zullen behooren, maar waarvan de ouderdom uiteraard niet met zekerheid kon worden vastgesteld. Het zijn wederom in hoofdzaak hypersteenaugietandesieten, als uitzondering komen ook amphibool- en olivijnhoudende gesteenten voor. Homoeogene insluitsels, geisoleerd of door effusiefgesteenten omsloten, zijn talrijk; behalve deze werden ook enkele insluitsels van effusiefgesteenten in effusiefgesteenten aangetroffen, waaruit conclusies omtrent den relatieven ouderdom kunnen worden afgeleid.

Insluitsels der hypersteenaugietandesieten.

Het zijn in hoofdzaak middenkorrelige of porphyrische holokristallijne gesteenten, bij uitzondering komen ook fijnkristallijne insluitsels voor.

1. groote plagioklaaskristallen met insluitsels van pyroxeen, erts en glas,

2. plagioklaas en niet geresorbeerde olivijn.

3. plagioklaas, niet geresorbeerde olivijn en hypersteen.

4. plagioklaas, augiet, hypersteen, bruine amphibool, weinig olivijn, erts en bruin glas met weinig mikrolieten.

5. plagioklaas, geheel geresorbeerde amphibool en zeer weinig bruin glas. De resorptieproducten van den amphibool bestaan uit augiet, hypersteen en erts.

6. fijnkristallijne diabazen en diabaasporphyrieten, bestaande uit plagioklaas (ook als phenocristen indien deze aanwezig zijn), augiet, hypersteen en erts.

b. Insluitsels der augietamphiboolhypersteenandesieten.

In de eerste plaats behooren hiertoe eenige insluitsels van effusiefgesteenten nl.:

1. hypersteenaugietandesiet.

2. augietamphiboolhypersteenandesiet, die zelf wederom een insluitsel bevat van andesiet, waarin geen donkere mineralen konden worden herkend. Verder komen talrijke holokristallijne, doorgaans middenkorrelige insluitsels voor nl.:

3. groote plagioklaaskristallen.

4. bruine of groenbruine geresorbeerde amphibool in groote kristallen, plagioklaas, magnetiet.

5. plagioklaas, bruine zwak geresorbeerde amphibool, weinig hypersteen, augiet en lichtbruin glas.

6. plagioklaas, hypersteen, augiet en magnetiet.

7. hypersteenaugietdiabaasporphyriet met veel glas.

8. fijnkorrelige hypersteenaugietdiabaas.

c. Insluitsels der augiethypersteenamphiboololivijnbazalten

In deze, onder het verzamelde materiaal zeldzaam voorkomende gesteenten werden eveneens middenkorrelige insluitsels aangetroffen, nl.:

1. plagioklaas en bruine amphibool.

d. Overige insluitsels.

Deze werden ten deele als losse fragmenten zonder omsluitend gesteente gevonden, ten deele werden ze uit het omsluitende gesteente geslagen en afzonderlijk verzameld, zoodat slechts de mikroskopische samenstelling van het insluitsel bekend is. De omsluitende gesteenten zijn echter waarschijnlijk eveneens in hoofdzaak hypersteenaugietandesieten. In sommige insluitsels verschilt de samenstelling der kernen van die der randzone, de donkere mineralen zijn in de kernen opgehoopt.

De volgende mineraal-combinaties werden onderzocht:

1. donkerbruine amphibool in groote hoekige en doorzeefde, niet geresorbeerde kristallen, plagioklaas, weinig hypersteen, augiet en magnetiet.

2. groene amphibool in groote hoekige en doorzeefde, niet geresorbeerde kristallen, plagioklaas, weinig augiet en magnetiet.

3. plagioklaas, augiet, hypersteen, weinig, vrij sterk geresorbeerde, bruine amphibool en magnetiet.

4. insluitsel met concentratie der donkere bestanddeelen in de centrale gedeelten n.l.:

kern: zeer veel groene amphibool, magnetiet, weinig plagioklaas en weinig donker gekleurd glas met mikrolieten.

rand: plagioklaas met weinig groenen amphibool, erts en lichtbruin glas zonder mikrolieten.

5. insluitsel met concentratie der donkere bestanddeelen in de centrale gedeelten n.l.:

kern: bijna alleen bruingroene amphibool met ertszoom en zeer weinig plagioklaas.

rand: veel bruingroene, hoekig begrensde, amphibool met ertszoom, min of meer idiomorph begrensde plagioklaas, magnetiet en zeer weinig augiet en hypersteen.

6. plagioklaas, veel olivijn, weinig hypersteen en bruingroene amphibool.

7. plagioklaas, bruine zoo goed als geheel geresorbeerde amphibool en weinig tusschengeklemd glas.

Resorptie verschijnselen.

a. van den olivijn. Er zijn talrijke insluitsels, waarin de olivijn volkomen overanderd voorkomt, b.v. in olivijnrijke insluitsels, die behalve plagioklaas en vrij veel glas slechts weinig bruingroenen amphibool en wat hypersteen bevatten. Hierin verloopt de grens tusschen plagioklaas en olivijn doorgaans scherp, maar somtijds komt de bruingroene amphibool rondom den olivijn afgezet voor of een mengsel van kleine amphiboolkristallen en een glasrijke massa, die overigens ook spaarzaam tusschen de hoofdbestanddeelen voorkomt, dringt met bochtige begrenzing in de olivijnkristallen binnen.

De amphibool is zeker een der laatste kristallisatieproducten en het is mogelijk dat vóór zijn vorming nog een geringe resorptie van den olivijn heeft plaats gehad, die echter slechts plaatselijk voorkomt en slechts door een geringe hoeveelheid restmagma kan zijn veroorzaakt.

Sterke resorptieverschijnselen vertoont b.v. de olivijn van insluitsels in, tijdens de eruptie van 1914 uitgeworpen, blokken die rusten op den lavastroom van 1904. De grens tusschen plagioklaas en olivijn is hier nergens scherp, maar de resten der olivijnkristallen worden

door een zoom omgeven, waartegen de plagioklaas bochtig en niet scherp is begrensd. De oorspronkelijke olivijn is soms geheel verdwenen; in plaats daarvan ziet men een mineraal-agregaat, dat in hoofdzaak bestaat uit hypersteen en de plaats der oorspronkelijke olivijnen inneemt. Indien de olivijnkristallen ten deele zijn gespaard zien we ze omgeven door een zoom, waarin een concentrische bouw kan worden vastgesteld. Tegen den olivijn bestaat de zoom meestal bijna alleen uit een agregaat van grootere hypersteenkristallen, waarnaast ook ondergeschikt augiet kan voorkomen. Verder van den olivijn volgt dan een fijnkristallijn mengsel van hypersteen (en augiet?), waar in wisselende hoeveelheid plagioklaas en naar buiten ook erts bijgemengd voorkomt, terwijl daarop volgt een zone, die reeds behoort tot het grootere aangrenzende plagioklaaskristal, waarin echter nog op onregelmatige wijze pyroxeenkorrels verspreid voorkomen.

Uit het magma, dat deze insluitsels leverde, kristalliseerde dus eerst plagioklaas en olivijn, daarna was de olivijn niet meer stabiel en vormde zich ten koste ervan hypersteen, omgeven door een zoom van hypersteen en erts met zeer weinig plagioklaas, terwijl de omsloten hypersteen der grootere plagioklaaskristallen bewijst, dat deze kristallen tijdens de hypersteenvorming nog zijn doorgegroeid. De hypersteen bestaat dus tot de laatste kristallisatieproducten der insluitsels en is duidelijk grootendeels ten koste van olivijn ontstaan.

b. van den amphibool. Evenals de olivijn komt ook de amphibool in verschillende insluitsels geheel onveranderd voor, vooral in de losse insluitsels die niet door vaste lava worden omsloten. In deze insluitsels werd dikwijls vrij veel glas tusschen de gekristalliseerde bestanddeelen aangetroffen In de olivijnvrije insluitsels met niet geresorbeerden amphibool werd somtijds veel magnetiet, doch geen of slechts zeer weinig pyroxeen aangetroffen. De kleur wisselt van donker bruin tot bruingroen en donker of lichtgroen voor de doorsneden met sterkste absorptie, het pleochroïsme is sterk voor de donker gekleurde varieteiten. Doorgaans is de amphibool duidelijk het laatste kristallisatieproduct met hoekige begrenzing ten opzichte der overige bestanddeelen, die dikwijls worden omsloten.

Bij zwakke resorptie kan de resorptierand uitsluitend uit een zwarte ertsmassa of uit een mengsel van erts, pyroxeen en plagioklaas bestaan. Het eerste geval doet zich b.v. voor bij de amphibolen uit de insluitsels, die zeer rijk zijn aan dit mineraal met bruine of groenbruine kleur en die geen pyroxeen bevatten, zooals ze talrijk voorkomen langs de hellingen van den vulkaan. Doch ook in pyroxeenrijke insluitsels worden soortgelijke resorptieranden om den amphibool aangetroffen. In insluitsels van den lavastroom van 1904, die naast

amphibool minder pyroxeen bevatten, omgeeft het erts niet uitsluitend als rand de amphibolen, maar het dringt ook langs de splijtstrepen tot in de centrale deelen der kristallen binnen. De resorptieranden, waarin naast erts ook pyroxeen en plagioklaas voorkomen, werden waargenomen in insluitsels der eruptieproducten van 1914. Ze bestaan uit groote groenbruine amphibolen, plagioklaas en weinig erts. De plagioklazen zijn scherp gescheiden van het materiaal der resorptieranden, waarin de pyroxeen geheel of in hoofdzaak uit augiet bestaat, terwijl de kleurlooze bestanddeelen slechts ten deele met zekerheid als plagioklaas kunnen worden herkend. Ook bij sterkere resorptie komt uitsluitend verertsing of verandering van den amphibool in een mengsel van de drie genoemde mineralen voor. Een insluitsel van den lavastroom van 1904, dat in hoofdzaak uit plagioklaas en bruinen amphibool met weinig groote augiet- en hypersteenkristallen bestaat, vertoont rondom en ook in aders door de amphibolen een mengsel van hypersteen, augiet en plagioklaas, welke ook geïsoleerd in de nog niet geheel veranderde amphiboolgedeelten voorkomen. De zoom rondom de amphibolen wordt in de buitenste rand zeer ertsrijk, zoodat de drie mineralen hier meer zonair gerangschikt zijn.

Door totaal geresorbeerde amphibolen worden tal van insluitsels gekenmerkt, ze bestaan somtijds bijna geheel uit een mengsel van zeer kleine ertskristalletjes, in andere komen in groote hoeveelheid pyroxeen (in hoofdzaak zeker augiet) en soms ook plagioklaas naast het erts voor. Ze werden b.v. aangetroffen in insluitsels van het zuidoostelijk deel van het eiland te zamen met plagioklaas en veel lichtbruin glas zonder mikrolieten. Verder zijn de meeste der verzamelde insluitsels in den lavaprop van 1904 gekenmerkt door totaal geresorbeerde amphibolen, waarnaast behalve plagioklaas slechts weinig augiet en hypersteen voorkomt, evenals in enkele insluitsels der jongste eruptieproducten van 1914.

Oorsprong der insluitsels.

Het vulkanische magma, dat tijdens de verschillende vermelde erupties de oppervlakte heeft bereikt, vertoont een zeer constante mineralogische samenstelling, zoowel de lava (als stroom of propmassa) als de losse uitwerpselen zijn in hoofdzaak hypersteenaugietandesieten. De in sommige gesteenten sporadisch voorkomende amphiboolkristallen moeten ten deele zeker als vreemde fragmenten worden opgevat [1]). Voor zoover de insluitsels bestaan uit mineraalcombinaties, die ook als phenocristen in de omsluitende gesteenten

[1]) Vgl. ook H. Koperberg, loc. cit. blz. 270.

voorkomen, waartusschen al of niet glas of een kristallijne grondmassa aanwezig is, kan hun ontstaan worden verklaard door segregatie of meer volkomen kristallisatie tijdens het intratellurische stadium van het magma, dat eveneens het omsluitende vulkanische gesteente heeft geleverd. De insluitsels, waarin glasaders vanaf den omsluitenden hypersteenaugietandesiet binnendringen, kunnen meegesleurde fragmenten van reeds geheel gestolde gesteenten voorstellen.

Een zeer groot deel van deze insluitsels bevat echter amphibool, een mineraal, dat als regel nòch in onveranderden, nòch in geresorbeerden toestand onder de phenocristen van het vulkanische gesteente voorkomt. Er bestaan dus sterke mineralogische verschillen tusschen het vulkanische gesteente en de insluitsels met amphibool, die hier niet, als b.v. de gelijksoortige insluitsels der amphiboolandesieten van den Eifel, eenvoudig door segregatie zonder meer kunnen worden verklaard.

We kunnen aannemen, dat in den ondergrond van den vulkaan uit het magma op verschillende plaatsen verschillende mineraalcombinaties zijn gekristalliseerd. In het magmagedeelte, dat op verschillende tijden tot effusie kwam, kristalliseerden in de intratellurische periode de phenocristen van het vulkanische gesteente: zonaire plagioklaas, hypersteen, augiet en magnetiet, die door segregatie een deel der meer kristallijne insluitsels met dezelfde mineralogische samenstelling kunnen hebben geleverd. Het magmagedeelte, dat de amphiboolhoudende insluitsels heeft geleverd, is min of meer volkomen gekristalliseerd, terwijl fragmenten door het tot effusie komende magmagedeelte werden meegesleurd. Het voorkomen van glas in een deel dezer insluitsels bewijst, dat de kristallisatie nog niet geheel was geeindigd toen de effusie plaats vond.

Het doorgaans niet geresorbeerde karakter van den amphibool in deze glashoudende insluitsels en het veelal voorkomen dezer insluitsels in de losse uitwerpselen en niet in de vaste lava wijst er op, dat de resorptie van den amphibool is begonnen tijdens de effusie en de omsluiting door het magma der hypersteenaugietandesieten. In de snel afgekoelde gedeelten van de omsluitende lava vinden we dan den amphibool als regel niet of weinig, in den langzaam afgekoelden lavastroom en in de propmassa sterker of geheel geresorbeerd.

Differentiatie van het magma in den ondergrond van den vulkaan behoeft niet noemenswaard te hebben plaats gehad, we wijzen nog op de constante samenstelling der vulkanische gesteenten van verschillende erupties. De amphiboolhoudende insluitsels stellen het, somtijds wat basischer, diorietische equivalent voor der andesietische effusiefgesteenten. Er zijn verschillende aanwijzingen, dat in het

algemeen in een kristalliseerend magma angiet de bij hoogere, amphibool de bij lagere temperatuur stabiele phase voorstelt en dat de vorming van het complexe amphiboolmolekuul slechts mogelijk is bij de aanwezigheid van gasvormige bestanddeelen in het magma. Het complexe molekuul, dat slechts onder bepaalde omstandigheden stabiel is, valt uiteen in meer eenvoudige verbindingen, wanneer de omstandigheden zich wijzigen, b.v. door ontwijken der gassen en drukvermindering, zooals de boven beschreven en algemeen verbreide verschijnselen van den amphibool in vulkanische gesteenten bewijzen. Deze resorptie vindt niet plaats indien de afkoeling zeer snel geschiedt, vandaar het ontbreken ervan in de amphibolen der insluitsels welke door losse uitwerpselen worden omsloten of als geïsoleerde fragmenten in de tuffen voorkomen.

Ook door het voorkomen van olivijn in sommige insluitsels onderscheiden deze zich mineralogisch van de omsluitende effusiefgesteenten. Maar ook hier bewijzen de talrijke resorptieverschijnselen de instabiliteit van dit mineraal onder omstandigheden verschillend van die, welke tijdens de kristallisatie hebben geheerscht. Het verschijnsel kan worden vergeleken met de corrosieverschijnselen van rhombischen pyroxeen in insluitsels der bazalten [1]). In dergelijke gesteenten, die basischer en kalkrijker zijn dan de effusieva van den Roeang, komen phenocristen van rhombischen pyroxeen zeer zeldzaam voor, niettemin wordt dit mineraal in veelal gecorrodeerden toestand in de insluitsels aangetroffen. De vorming van het orthosilikaat in plaats van het metasilikaat is, onder overigens gelijkblijvende omstandigheden, afhankelijk van de hoeveelheid beschikbaar kiezelzuur, dat zich met Mg en Fe kan verbinden, maar er zijn tal van voorbeelden bekend, waarbij olivijn is gekristalliseerd in magma's die voldoende kiezelzuur bevatten om het metasilikaat te doen ontstaan (SiO_2 rijke bazalten). Het samenvoorkomen van pyrogenetischen kwarts en olivijn in het zelfde gesteente is door de werking van in het magma aanwezigen waterdamp verklaard [2]), die de vorming van het metasilikaat heeft tegengegaan.

De insluitsels van verschillende mineralogische samenstelling en met verschillende structuren wijzen op kristallisaties, die onder verschillende omstandigheden en waarschijnlijk op sterk uiteenloopende diepten in het magma hebben plaats gehad. De verschillende typen zijn door overgangen met elkander verbonden. Ter verklaring van de groote talrijkheid der amphiboolhoudende insluitsels en het daar-

[1]) A. Lacroix, Les enclaves des roches volcaniques, blz. 491.

[2]) J. P. Iddings, Igneous Rocks. Vol. I. 1909, blz. 142.

tegenover opvallende ontbreken van amphiboolphenocristen in de omsluitende lava, kunnen we aannemen, dat het magma onder den Roeang vulkaan in zijn bovenste gedeelten, vóór het begin der eruptie onder druk en temperatuurverhoudingen verkeerde, waarbij eerst pyroxeen en daarna bij verdere afkoeling amphibool kon kristalliseeren, terwijl op grootere diepten het kristallisatiegebied van den amphibool niet werd bereikt. De bovenste gedeelten van het magma waren bij het begin der eruptie volkomen of grootendeels gekristalliseerd, terwijl zich op grootere diepte het magma met minder en andere kristallijne bestanddeelen en grootere vloeibaarheid bevond, dat bij een uitbarsting van den vulkaan tot effusie kwam en als hypersteenaugietandesiet de fragmenten van zijn geheel of grootendeels gestolde dioritische korst als insluitsels aan ons vertoont.

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES biedt een mededeeling aan over: „*Een congruentie van kegelsneden.*"

1. Wij zullen onderstellen dat een trilineaire verwantschap [1]) bestaat tusschen de puntenreeksen (A_1), (A_2), (A_3) gelegen op de elkaar kruisende rechten a_1, a_2, a_3. Door elk drietal overeenkomstige punten A_1, A_2, A_3 worde een kegelsnede λ^2 gelegd, welke de vaste kegelsnede β^2 tweemaal snijdt. De congruentie $[\lambda^2]$ die aldus ontstaat zal nader worden onderzocht; zij gaat over in een congruentie van cirkels indien β^2 de oneindig verre bolcirkel wordt.

2. LIJNENPAREN. Op vier verschillende wijzen kan λ^2 in een lijnenpaar overgaan.

1. Een der rechten, g, rust op a_1, a_2, a_3, de andere, h, ligt in het vlak β van β^2.

Houdt men het punt A_1 vast, dan beschrijven A_2 en A_3 projectieve reeksen, zoodat $g_{23} \equiv A_2 A_3$ een regelschaar doorloopt. Er zijn dus twee rechten g_{23}, die op a_1 rusten; de beide steunpunten A'_1 worden aan A_1 toegevoegd. Elk punt A'_1 behoort bij één punt A_1; immers de transversaal door A'_1 over a_2, a_3 bepaalt twee punten A_2, A_3, en daardoor een punt A_1. Driemaal valt A_1 samen met A'_1; er zijn dus drie rechten g_{123}, die ieder een groep A_1, A_2, A_3 bevatten. Elke rechte h_{123} in β, die g_{123} snijdt, vormt met deze een lijnenpaar, dat tot de congruentie behoort. Tot de groep 1 behooren dus *drie stelsels*, elk bestaande uit een vaste rechte en een straal van een waaier.

2. Een der rechten, g_{23}, rust op a_2 en a_3, de andere ligt in β.

Aan het snijpunt A_1^* van a_1 met β is een regelschaar (g_{23}^*) toegevoegd, die β in een kegelsnede γ_{23}^2 snijdt. Elke straal van den waaier (A_1^*, β) ontmoet op γ_{23}^2 twee rechten g_{23} en vormt met ieder van hen een lijnenpaar. De groep 2 omvat dus *drie stelsels*, elk bestaande uit een waaierstraal en een rechte van een regelschaar.

3. Het punt van a_3, dat toegevoegd is aan A_2^*, A_3^*, worde door A_1^{**} aangeduid. Elke rechte door A_1^{**}, die op $A_2^* A_3^*$ rust, vormt met deze een lijnenpaar. Ook hier vinden wij *drie stelsels*, ieder bestaande uit een vaste rechte en een waaierstraal.

4. De rechte g rust op a_2, a_3 en β^2; de rechte h snijdt a_1 en β^2. Door het punt B van β^2 gaat een transversaal $g_{23} \equiv A_2 A_3$; het

---

[1]) R. STURM, Die Lehre von den geometrischen Verwandtschaften, I, 320.

hierbij behoorend punt A_1 bepaalt het vlak van λ^2 en hierdoor het punt B' van β^2; $h_1 \equiv A_1 B'$ vormt met g_{23} het lijnenpaar. Men vindt dus *drie stelsels* lijnenparen in de groep 4.

Beschouwen wij de verwantschap (B,B'). Elke straal h_1 van den waaier $(B'A_1)$ wordt gesneden door twee stralen g_{23} van de bij A_1 behoorende regelschaar; de transversaal door B' over a_2, a_3 is toegevoegd aan een bepaald punt van a_1, en snijdt den overeenkomstigen straal h_1 in B'. Het regelvlak der paren van rechten g_{23}, die wij aan de stralen h_1 hebben toegevoegd, snijdt het vlak $(B'a_1)$ dus volgens een kubische kromme, die door B' gaat. Maar in dat vlak ligt een rechte g_{23}; zij verbindt de in $(B'a_1)$ gelegen punten A_2, A_3. Het regelvlak (g_{23}) is dus van den vierden graad; het snijdt β^2, behalve in B', in zeven punten B, die in de bedoelde verwantschap aan B' zijn toegevoegd. Elke der acht coincidenties is het dubbelpunt D_1 van een lijnenpaar; de meetkundige plaats van D_1 is derhalve een ruimtekromme van den achtsten graad, δ_1^8.

De rechten g_{23} vormen een regelvlak van den *vierden* graad, met dubbelrechten a_2, a_3, en richtkromme β^2. Aan elk punt A_1 zijn vier punten D_1 toegevoegd, terwijl met een punt D_1 één punt A_1 overeenkomt. Hieruit volgt, dat het regelvlak (h_1), met richtlijnen a_1 en δ_1^8, van den graad *twaalf* is.

3. Orde en klasse. Om de orde der congruentie te bepalen, beschouwen wij de kegelsneden λ^2 door een in β gelegen punt P. Hiertoe behooren vooreerst de drie lijnenparen van groep 1, ieder gevormd door een der rechten g_{123} met de rechte door P en het punt (g_{123}, β). Verder de zes lijnenparen van groep 2, die door de drie stralen PA_k^* worden bepaald. Daar deze drie stralen ieder tot twee paren behooren, komen wij tot het besluit, dat de orde van $[\lambda^2]$ *negen* bedraagt.

Een vlak door een willekeurige rechte k snijdt a_1 en a_2 in de punten A_1, A_2, en a_3 in een punt A'_3, dat wij toevoegen aan het door A_1, A_2 aangewezen punt A_3. Van de door A_3 bepaalde regelschaar (g_{12}) rusten twee rechten op k; aan A_3 zijn daardoor twee punten A'_3 toegevoegd. Daar A'_3 derhalve driemaal met A_3 samenvalt, draagt k drie vlakken $A_1A_2A_3$, is bijgevolg koorde van drie kegelsneden λ^2. De klasse van $[\lambda^2]$ is dus *drie*.

4. Singuliere koorden. Volgens een bekende eigenschap der trilineaire verwantschap zijn er twee neutrale paren A_1^n, A_2^n, welke met *elk* punt A_3 een groep vormen. De rechte $A_1^nA_2^n$, is dus een *singuliere koorde*.

Een der kegelsneden λ^2 bestaat uit die koorde en de in β gelegen rechte, die op haar en op a_3 rust. Hieruit volgt, dat de meetkundige plaats der λ^2, welke door $A_1{}^n$ en $A_2{}^n$ gaan, een *kubische dimonoide* is, die a_3 bevat.

De kegelpunten der zes dimonoiden kunnen worden aangeduid door $A_1{}^n$, ${}^nA_2$, $A_3{}^n$, ${}^nA_1$, $A_2{}^n$, ${}^nA_3$; in deze volgorde worden de zes neutrale koorden telkens door twee naast elkaar geplaatste teekens bepaald. Zij vormen een in a_1, a_2, a_3 beschreven zeszijde.

Tot de *singuliere koorden* behooren blijkbaar ook de drie rechten g_{123} en de drie in β gelegen rechten $A_k{}^*A_l{}^*$.

Singulier zijn verder de drie rechten a_k. Immers, elk vlak door a_1 bevat de kegelsnede, die bepaald wordt door de doorgangen van a_2 en a_3. Beschouwen wij de doorsnede van het door die kegelsneden gevormd oppervlak $\mathfrak{A}_1$ met het vlak β. Daartoe behoort de kegelsnede β^2; de rest bestaat uit rechte lijnen. Op a_1 rusten twee rechten g_{23}; hun doorgangen met β bepalen met het punt $A_1{}^*$ twee tot $\mathfrak{A}_1$ behoorende rechten.

De rechte $A_1{}^*A_2{}^*$ wordt gesneden door een rechte A_1A_3 van de bij $A_2{}^*$ behoorende regelschaar; zij ligt dus op $\mathfrak{A}_1$, evenals de rechte $A_1{}^*A_3{}^*$. Elke der drie rechten g_{123} vormt een lijnenpaar met een in β gelegen rechte door $A_1{}^*$. De doorsnede van $\mathfrak{A}_1$ met β is dus van den graad *negen*.

De meetkundige plaats der kegelsneden λ^2, die a_1 tweemaal snijden is dus een oppervlak $\mathfrak{A}_1{}^9$, met zevenvoudige rechte a_1, dat de rechten a_2, a_3 en de kegelsnede β^2 bevat.

5. Singuliere punten. Alle punten A_k der rechten a_k zijn *singulier*. Een rechte k door een punt A_1 wordt gesneden door twee rechten g_{23}, is dus koorde van twee λ^2, die door A_1 gaan. De vlakken der λ^2 door A_1 omhullen dus een quadratischen kegel; hieruit volgt, dat elk punt van β^2 twee van die λ^2 draagt. De meetkundige plaats der door A_1 gelegde λ^2 is dus een oppervlak $(A_1)^4$, met dubbelkromme β^2 en kegelpunt A_1.

Ook de punten B van β^2 zijn *singulier*. Door twee punten B, B' gaan drie λ^2; dus is β^2 drievoudig op de meetkundige plaats $\mathfrak{B}$ der λ^2 door B. Verder bevat β van $\mathfrak{B}$ de drie rechten door B, die de rechten g_{123} ontmoeten, en de dubbel te tellen rechten uit B naar de punten $A_k{}^*$. Wij besluiten hieruit, dat $\mathfrak{B}$ is een oppervlak van den graad *vijftien*, met drievoudige kromme β^2 en drie dubbelrechten a_k; het punt B is twaalfvondig.

6. Oppervlak der kegelsneden, die op een gegeven rechte l rusten. Beschouwen wij de doorsnede van dit oppervlak met het vlak β.

Hiertoe behoort β^2 vijftienmaal. Verder drie stralen h_{123}, die l snijden en ieder met een der rechten g_{123} een λ^2 vormen. Dan de drie rechten die de punten A_k^* met het punt (l, β) verbinden en ieder tot twee lijnenparen behooren. Vervolgens de twee stralen van den waaier (A_k^*, β), die elk een λ^2 vormen met een op l rustende rechte $A_l A_m$; samen zes stralen. Ten slotte de drie rechten $A_k^* A_l^*$, ieder behoorend tot een λ^2, waarvan het tweede bestanddeel is de straal door A_m^{**}, die l snijdt. De totale doorsnede is dus van den *graad* 48.

Het bedoelde oppervlak is dus een A^{48} met viervoudige rechten a_1, a_2, a_3, vijftienvoudige kromme β^2 en drie dubbelkegelsneden λ^2; deze zijn de kegelsneden, welke l tot koorde hebben en haar dus tweemaal snijden.

Behalve de reeds genoemde, in het vlak β gelegen, rechten bevat A de drie rechten g_{123}, twee rechten g_{12}, twee rechten g_{23} en twee rechten g_{13}, die alle de rechte l kruisen; verder twee rechten g_{12}, twee rechten g_{23} en twee rechten g_{13}, die l snijden; dan drie op l rustende rechten, achtereenvolgens gericht naar de drie punten A_k^{**}; ten slotte 3×16 lijnenparen, waarvan de bestanddeelen elk één punt van β^2 bevatten; daarvan zijn er 3×4, waarvan de rechte g_{kl} en 3×12, waarvan de rechte h op l rust.

Physiologie. — De Heer MAGNUS biedt, mede namens den Heer A. DE KLEYN, eene mededeeling aan over: „*Optische „Stellreflexe" bij den hond en bij de kat*".

In een reeks van onderzoekingen uit het Pharmacologisch Instituut te Utrecht werden de „Stellreflexe" bij verschillende diersoorten nader onderzocht. Met „Stellreflexe" worden die reflexen bedoeld, die er toe bijdragen, dat dieren, die in eene abnormale houding gebracht worden, weer tot hunne normale houding terugkeeren. Een geschikt Hollandsch woord voor deze reflexen werd tot nu toe niet gevonden.

In de eerste mededeeling[1]) werden de „Stellreflexe" by konijnen, na exstirpatie van de groote hersenen, nauwkeurig geanalyseerd.

Het vermogen van deze dieren om van uit elke willekeurige honding van het lichaam, weer in de normale houding terug te keeren, kan men verklaren door de samenwerking van vier verschillende groepen van reflexen, welke alle hun centrum in de middenhersenen hebben.

Deze reflexen zijn:

1. „Stellreflexe" van het *labyrinth* op den *kop* waardoor de kop uit elken willekeurigen stand weer in den normalen stand gebracht wordt. Men kan deze het beste onderzoeken door het dier bij het bekken in verschillende standen in de lucht te houden.

2. „Stellreflexe" op den *kop* door *asymmetrische prikkeling der sensibele lichaamszenuwen.*

Deze reflexen kan men het beste onderzoeken bij dieren na dubbelzijdige labyrinthexstirpatie. Ligt het lichaam dan in eene asymmetrische houding op den grond, dan wordt door asymmetrische prikkeling van de lichaamszenuwen langs reflectorischen weg eene draaiing van den kop tot de normale houding tot stand gebracht.

3. „Stellreflexe" van den *hals* uitgaand.

Wanneer de kop door de twee bovengenoemde reflexen zijne normale houding verkregen heeft, maar dit met het lichaam nog niet het geval is, dan wordt door de abnormale honding van den hals (draaiing, buiging etc.), een reflex opgewekt, waardoor het lichaam

---

[1]) R. MAGNUS. Beiträge zum Problem der Körperstellung. I. Mitt. Stellreflexe beim Zwischenhirn- und Mittelhirnkaninchen. Pflügers Archiv. Bd. 163. S. 405. 1916.

weer tot zijne normale en symmetrische verhouding ten opzichte van den kop, wordt gebracht.

4. „Stellreflexe" op het *lichaam* door *asymmetrische prikkeling der sensibele lichaamszenuwen.*

Ook in het geval, dat de kop zich niet in de normale houding bevindt, kan het lichaam, wanneer het in eene asymmetrische houding op den grond ligt, door de asymmetrische prikkeling door den grond, reflectorisch tot de normale houding gebracht worden.

Optische „Stellreflexe" spelen bij konijnen na exstirpatie van de groote hersenen geene rol.

Uit de 2[de] mededeeling [1]) bleek dan, dat ook *het normale konijn met groote hersenen over* geene andere, dan de bovengenoemde „Stellreflexe" beschikt. *Optische* „Stellreflexe" kunnen ook bij deze niet worden aangetoond.

De 3[de] mededeeling [2]) handelt over waarnemingen, welke met Dr. Dusser de Barenne bij *twee katten en een hond, na exstirpatie der groote hersenen,* konden worden gedaan. Ook bij deze dieren kon worden aangetoond, dat alleen de 4 bovengenoemde „Stellreflexe" eene rol spelen; *optische* „Stellreflexe" waren ook bij deze niet aan te toonen.

Terwijl nu echter bij konijnen geen verschil bestaat tusschen dieren met en zonder groote hersenen, is dit bij honden en katten geheel anders.

Uit deze mededeeling zal blijken, dat *normale honden en katten, dus met groote hersenen, over optische „Stellreflexe" beschikken,* en dat bij deze de oogen kunnen mede werken om het aan de dieren mogelijk te maken, hunne normale houding te bewaren. Wil men deze optische reflexen nagaan, zoo is het noodig de dieren vrij in de lucht te onderzoeken, want slechts dan worden de „Stellreflexe" door assymmetrische prikkeling van de lichaamszenuwen op het lichaam en den kop uitgeschakeld.

Het dier is onder deze omstandigheden voorloopig slechts op zijne "Stellreflexe" van het labyrinth uitgaande, aangewezen en na dubbelzijdige labyrinthexstirpatie, kan bij honden en katten zonder groote hersenen en bij het konijn met en zonder groote hersenen indien de dieren vrij in de lucht gehouden worden, geen enkele „Stellreflex" meer optreden. Het bleek nu, dat honden en katten met groote hersenen, maar zonder labyrinthen nog over „Stellreflexe" beschikken,

---

1) R. Magnus. Beiträge zum Problem der Körperstellung. II. Mitteilung Stellreflexe beim Kaninchen nach einseitiger Labyrinthexstirpation. Pflügers Archiv. Bd. 174, bldz. 134.

2) In druk.

door welke de dieren in staat zijn hun kop in de normale houding te brengen.

Deze „Stellreflexe" worden door de oogen tot stand gebracht.

Om dit nader te demonstreeren, mogen eerst de waarnemingen bij eenen *kleinen hond* worden medegedeeld.

Het dier werd eerst in normalen toestand, dus vóór de dubbelzijdige labyrinthexstirpatie, vrij in de lucht, op „Labyrinthstellreflexe" onderzocht. Eerst werden de oogen hierbij met een kap gesloten. Het resultaat van het onderzoek was het volgende:

Dier, vrij in de lucht aan het bekken gehouden:

Normale houding van het bekken: Kop in normale houding.

Zijligging rechts en links: Kop ongeveer normaal (verschil ± 30′ van de normale houding).

Rugligging: Kop in normale houding gebracht, hetzij doordat het voorste gedeelte van het lichaam met name de hals en het bovenste gedeelte van de thorax, ventraalwaarts gebogen wordt: hetzij dat het voorste lichaam een spiraalvormige draaiing maakt van 180°.

Bij hangen van dier met kop naar beneden: Kop met snuit loodrecht naar beneden, de hals is echter duidelijk dorsaalwaarts gebogen.

Bij hangen met kop naar boven: Kop in normale houding.

Bij de onderzoeking *zonder kopkap* wordt precies hetzelfde gevonden, alleen wordt de kop in eene geheel normale houding gebracht, wanneer het dier met bekken in zijligging, vrij in de lucht gehouden wordt.

Den 6den Juni 1919 werd dubbelzijdige labyrinthexstirpatie verricht. Enkele uren na de operatie, houdt het dier zijn kop recht en vertoont geen nystagmus. Nu en ook bij herhaald onderzoeken in de volgende weken, blijkt het dier geen enkele labyrinthreflex te bezitten.

7/6 1919: Bij het onderzoek in de lucht *zonder kopkap* (dus met *open* oogen) blijkt, dat het dier *in de lucht geen „Stellreflexe" bezit.*

Bij rechter en linker zijligging van het bekken: Kop in rechter resp. linker zijligging.

Bij rugligging van het bekken: Kop in rugligging.

Bij hangen met kop naar beneden: Kop in rugligging.

Bij hangen met kop naar boven: Kop in verschillende liggingen (nu eens rechter, dan weer linker zijligging, dan weer rugligging.

Uit dit onderzoek volgt dus, dat *het dier op den dag, volgend op dien van de operatie (dubbelzijdige labyrinthexstirpatie), in de lucht over geen „Stellreflexe" beschikt en dat de oogen dan ook nog niet compenseerend optreden.*

Uit een onderzoek bij andere honden is nu gebleken, dat na de dubbelzijdige labyrinthexstirpatie de dieren *langzamerhand* weer het vermogen terugkrijgen om, indien zij vrij in de lucht gehouden worden, hun kop in de normale houding terug te brengen. Het bleek tevens duidelijk, dat de dieren dit vermogen door middel van hunne oogen en het fixeeren van verschillende voorwerpen in de omgeving verwerven. *Sluit men de oogen door een kopkap, dan zijn*

de „Stellreflexe" direct weer verdwenen; we hebben dus met optische „Stellreflexe" te maken.

Het successievelijke ontstaan der optische „Stellreflexe" is bij bovengenoemd hondje niet nader onderzocht, daar het een der eerste hondjes was, bij welke de optische „Stellreflexe" gevonden werden en deze op dat oogenblik reeds tot volle ontwikkeling waren gekomen.

1/7 1919 werd nu het volgende gevonden:

Met kopkap is het dier in de lucht geheel gedesorienteerd:

Bekken in rechter zijligging: Kop in rechter zijligging. (Zie Fig. 1.)

Bekken in linker zijligging: Kop in linker zijligging.

Bekken in ruggligging: Kop in rugligging.

Hangen met kop naar beneden: Kop in rugligging.

Hangen met kop naar boven: Kop in rug- of zijligging.

Zonder kopkap dus met open oogen, wordt een geheel ander beeld gevonden:

Rechter en linker zijligging van het bekken: Kop in normale houding (zie Fig. 2).

Rugligging van het bekken: Kop in normale houding, waarbij het voorste gedeelte van het lichaam ventraalwaarts gebogen is en het dier de omgeving met groote belangstelling fixeert.

Bij hangen met kop naar beneden: Kop sterk dorsaalwaarts gebogen, snuit naar boven en kop in normale houding.

Bij hangen met kop naar boven: Kop in normale houding.

Uit de waarnemingen van deze en van andere, hier niet beschreven proeven bij verschillende honden, blijkt, dat de hond direct na dubbelzijdige labyrinthexstirpatie in de lucht volkomen gedesorienteerd is, maar dat deze reeds na enkele dagen leert door middel van zijne oogen zijnen kop in de normale houding te brengen. Dit begint reeds na twee tot drie dagen, gelukt na eene week nog niet volkomen, maar wel na ongeveer veertien dagen.

Van belang is, dat ook bij een hond, bij welke Dr. DUSSER DE BARENNE den 4[den] December 1918 het grootste gedeelte van de kleine hersenen verwijderd had, zoodat bij de sectie slechts het voorste gedeelte van den worm en kleine resten van het cerebellum, opzij bij de medulla oblongata, gevonden werden, de ontwikkeling der





Fig. 1.

optische „Stellreflexe” te vervolgen was. Nadat den 3den Maart 1919 bij dit dier door DE KLEYN eene dubbelzijdige labyrinthexstirpatie was verricht, bleek bij een onderzoek op 23 April en 26 Mei, geen spoor van „Stellreflexe” aan te toonen te zijn, wanneer het dier met verbonden oogen, vrij in de lucht, gehouden werd. Daarentegen waren bij het onderzoek met open oogen de optische „Stellreflexe” zeer duidelijk. In beide zijliggingen, bij rugligging en bij hangen met den kop naar boven,. werd de kop volkomen recht gezet. Bij hangen met den kop naar beneden werd de halswervelkolom sterk dorsaalwaarts gebogen en de kop naar de normale houding toe bewogen. *Ook na verwijdering van het grootste gedeelte van de kleine hersenen, ontwikkelen zich dus nog de optische „Stellreflexe”.*

Ook bij katten kan men dezelfde waarnemingen over optische „Stellreflexe” doen, als bij honden. Men neemt daartoe echter het best jonge, tamme katjes, daar de meeste volwassen katten, wanneer men ze vrij in de lucht onderzoeken wil, te wild zijn en het onderzoek daardoor zeer veel lastiger wordt.

SAMENVATTING.

Katten en honden zonder groote hersenen bezitten dezelfde 4 groepen van „Stellreflexe”, die vroeger reeds bij konijnen beschreven werden.

In de lucht zijn deze uitsluitend op de „Labyrinthstellreflexe” op den kop en de zich daaraan aansluitende „Halsstellreflexe” aangewezen. Exstirpeert men bij zulke dieren beide labyrinthen, dan zijn zij in de lucht geheel gedesorienteerd.

Bij honden en katten, die in het bezit zijn van hunne groote hersenen, is het echter geheel anders. Zij maken ook van hunne oogen gebruik bij het zich orienteeren in de ruimte. Men kan dit demonstreeren door ze, na dubbelzijdige labyrinthexstirpatie, vrij in de lucht te onderzoeken.





Fig. 2.

Direct na de labyrinthexstirpatie zijn honden zoo goed als geheel, katten in hooge mate gedesorienteerd. Reeds na eenige dagen leeren de dieren van hunne oogen gebruik te maken en na korteren of langeren tijd vindt men eenen toestand, waarbij zij, zonder labyrinthen, in staat zijn, bij de meest verschillende houdingen in de ruimte, hunnen kop in de normale houding te brengen. Indien men de dieren gadeslaat, kan men direct zien, dat ze hierbij van hunne oogen gebruik maken en dat de optische „Stellreflexe" op het fixeeren van voorwerpen uit de omgeving, volgen. Onderzoekt men zulke honden en katten zonder labyrinthen, zonder en met een kopkap, dan kan men naar willekeur de optische „Stellreflexe" doen verdwijnen en weer te voorschijn roepen.

Uit het feit, dat de beschreven optische „Stellreflexe" zich alleen ontwikkelen bij dieren met intacte groote hersenen, kan men besluiten, dat de optische „Stellreflexe" gebonden zijn aan de aanwezigheid van de schors. Dit is ook noodzakelijk, daar honden en katten zonder groote hersenen, geen optische reacties vertoonen behalve de pupilreflex en het dichtknijpen der oogleden bij belichting.

Interessant is de tegenstelling tusschen hond en kat aan de eene zijde en konijn aan de andere zijde. Het normale konijn, in het bezit van zijne groote hersenen, heeft geen optische „Stellreflexe" en vertoont dan ook, wat zijn „Stellreflexe" betreft geen verschil met een zoogenaamd Thalamuskonijn. Het apparaat, dat bij het konijn voor het staan en de houding zorgt, is dan ook beperkt tot den hersenstam; bij hond en kat spelen ook nog verbindingen met de hersenschors, en wel zooals de proeven leeren, waarschijnlijk met de optische schors, eene rol. Of voor het optreden der optische „Stellreflexe" het uitsluitend intact zijn der optische schors voldoende is, moet natuurlijk nog door bijzondere proeven worden uitgemaakt.

Uit het feit, dat honden en katten, direct na exstirpatie der labyrinthen, meer of minder gedesorienteerd zijn, volgt, dat deze dieren, in hun normale leven hunne labyrinthen voor de orienteering in de ruimte (in de lucht) gebruiken en dat zij eerst hunne oogen voor de orienteering benutten, als de labyrinthen niet goed meer functioneeren.

In het verloop der eerste dagen na de dubbelzijdige labyrinthexstirpatie, kan men zeer goed vervolgen, hoe de dieren dit gebruik van hunne oogen langzamerhand aanleeren.

Scheikunde. — De Heer BÖESEKEN biedt eene mededeeling aan van de Heeren H. I. WATERMAN en J. GROOT over: „*De invloed van verschillende stoffen op de ontleding van monosen door alkali en op de inversie van rietsuiker door zoutzuur*". IV.

(Mede aangeboden door den Heer A. F. HOLLEMAN).

Indien men de sterkte van het zuur en de base, waaruit een zout is opgebouwd, alsmede den aard van de ionen kent, kan men het percentage der hydrolyse berekenen. Van uit dit gezichtspunt is de langs polarimetrischen weg te vervolgen ontleding van monosen door alkali, naast de reeds meermalen voor dit doel toegepaste inversie van rietsuiker een gevoelig kenmerk om het percentage der hydrolyse vast te stellen [1]).

Indien men de wet van de massawerking toepast op de electrolytische dissociatie-evenwichten, die in eene dergelijke oplossing optreden, kan men de hydrolyse berekenen. Gebruik makende van

$$K_{phenol} = \frac{[H^{\cdot}][C_6H_5O']}{[C_6H_5OH]} = 1{,}3.10^{-10} \text{ en van } [H^{\cdot}][OH'] = 1{,}2.10^{-14}$$

en aannemende, dat de hydrolyse gering is en het niet gehydrolyseerde natriumphenolaat volledig is gedissocieerd, vindt men voor $\frac{1}{10}$ N. natriumphenolaat-oplossing, dat $[OH']$ = ruim 3.10^{-3}. [2])

Ware de hydrolyse van het natriumphenolaat in eene $\frac{1}{10}$ N. oplossing volledig, dan zou $[OH'] = 10^{-1}$. Hieruit volgt, dat het natriumphenolaat slechts voor $\frac{100}{10^{-1}} . 3.10^{-3} = 3\ ^0/_0$ gehydrolyseerd is. Bij grootere verdunning is deze hydrolyse percentisch grooter. De hydrolyse van $\frac{1}{10}$ N. kaliumphenolaat bij 25° bedraagt 3,1 $^0/_0$ [2]).

Deze uitkomsten zijn in overeenstemming met de bij phenol gedane proeven, waaruit bleek, dat in alkalisch medium phenol zich practisch als éénbasisch zuur gedraagt.

Zoo zou men de hydrolyse van vele der tot dusverre in de genoemde onderzoekingen behandelde verbindingen kunnen berekenen, indien men althans over voldoende gegevens beschikt omtrent sterkte der betreffende zuren en basen in de bekende eenheidsmaten uitgedrukt.

[1]) H. I. WATERMAN, Deze Verslagen **25**, 1509 (1917); **26**, 237, 526 (1917).

[2]) J. WALKER, Einführung in die physikal. Chemie **1914**, blz. 401 en 407.

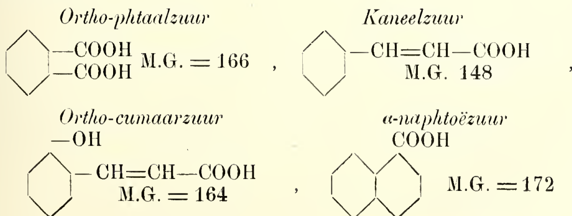
Voorwaarde voor de berekening is, dat men den aard der ionen en in 't algemeen de constitutie der betrokken verbindingen kent. Waar dit niet het geval is, geeft de gevolgde methode van onderzoek soms opheldering. Alvorens over te gaan om de methode te gebruiken voor een onderzoek naar de zure en basische eigenschappen van organische kleurstoffen werden een aantal tusschenproducten onderzocht. De hierbij verkregen resultaten, zoomede de proefnemingen met enkele andere verbindingen zullen hieronder worden meegedeeld.

Bij het onderzoek zijn ook verschillende sterker of zwak gekleurde stoffen opgenomen. Het bleek mogelijk om even voor de polarimetrische waarnemingen de betreffende kleur met behulp van norit of van beenderkool weg te nemen, zonder dat de nauwkeurigheid der methode werd geschaad. In andere gevallen werd soms alkohol toegevoegd. Hierdoor veranderde wel de aard van het medium, maar verschillende door hare geringe oplosbaarheid anders niet te onderzoeken verbindingen konden thans wèl in studie worden genomen.

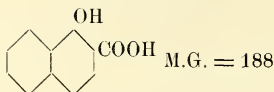
De herkomst van de meeste der onderzochte verbindingen was van Kahlbaum te Adlershof (bij Berlijn). Waar zulks niet het geval was, zal dit vermeld worden. Verder kan worden opgemerkt, dat in verband met het reeds van huis uit gekleurd zijn van verschillende oplossingen, thans weinig aandacht aan de intensiteit der door de inwerking van de hydroxylionen op glukose ontstane donkerkleuring werd geschonken. De gevonden analyse-cijfers zullen hier slechts gedeeltelijk, elders volledig worden medegedeeld.

De *naphtylaminen.* Het smeltpunt van het gebruikte α-naphtylamine was 50°, dat van β-naphtylamine 112°. Ook werd gebruik gemaakt van de zoutzure verbindingen dezer aminen.

Uit het onderzoek in alkalisch medium bleek, dat noch α-, noch β-naphtylamine alkali vastleggen, zoodat ze geen invloed uitoefenen op de ontleding van glukose in alkalische oplossing. In zoutzure oplossing gedroegen genoemde aminen zich bij benadering als éénzurige basen.



α-oxynaphtoëzuur



Het smeltpunt van 't onderzochte o.-phtaalzuur was 200°, terwijl voor deze stof onder meer 203° wordt opgegeven; eene titratie van het zuur met $\frac{1}{10}$ N. kaliloog en phenolphtaleïne als indicator wees op een gehalte van 99.8 %.

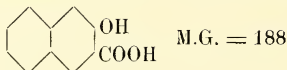
Het smeltpunt van het in 't laboratorium aanwezige kaneelzuur was 133°, van het orthocumaarzuur 205°, het α-naphtoëzuur en het α-oxynaphtoëzuur smolten respectievelijk bij 159° en 187°.

In verdunde alkoholische oplossingen bleken deze verbindingen de inversie van rietsuiker door zoutzuur practisch niet te storen (Tabel I); voor het naphtoëzuur zij naar (Tabel IV) verwezen.

Uit tabel II en III blijkt, dat in alkalische oplossing orthophtaalzuur tweebasisch, α-naphtoëzuur éénbasisch, kaneelzuur éénbasisch en tenslotte cumaarzuur zich als tweebasisch zuur gedraagt.

Een en ander was op grond van de boven aangegeven constitutieformules te verwachten.

Verder werden onderzocht: *α-naphtol* (MG. 144, Smpt. 96°), *β-naphtol* (MG. 144, Smpt. 122°), 2. 3. *oxynaphtoëzuur* (Smpt. 217°)



en *β-naphtoëzuur* (Smpt. 185°, M.G. 172).

Uit de in bijna 50 %-alkoholische oplossing uitgevoerde proeven bleek, dat α- en β-naphtol, α-naphtoëzuur en 2. 3. oxynaphtoëzuur practisch geen invloed hebben op de inversie van rietsuiker door zoutzuur (Tabel IV).

In alkalische oplossing gedroegen α- en β-naphtol zich bij benadering als éénbasische zuren, evenals het β-naphtoëzuur; *het* 2. 3. *oxynaphtoëzuur gedroeg zich in alkalisch medium als éénbasisch zuur, dit was ook met het* 1. 2. *oxynaphtoëzuur het geval.* (Tabel V en IV).

Dit brengt ons er toe om evenals dit voor het salicylzuur is gedaan op grond van analoge waarnemingen [1]), ook voor de genoemde oxynaphtoëzuren, althans in alkalische media eene „ketoformule” aan te nemen, b.v. als volgt:

---

[1]) H. I. Waterman, Deze Verslagen 26, 526 (1917).

TABEL I.

Invloed van α-oxynaphtoëzuur, kaneelzuur, o. cumaarzuur, o. phtaalzuur op de inversie van saccharose door zoutzuur.

		A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	Opmerkingen
		75 cM³ „96 %-ige" handelsalkohol										De aangegeven tijd is die van het staan in den thermostaat. De aflezingen geschiedden, nadat de vloeistoffen ongeveer de temperatuur van het polarimeterlokaal hadden aangenomen. Het α-oxynaphtoë-zuur was bij 35° juist geheel in oplossing gegaan.
toegevoegd					1162 milligr. phtaalzuur	752 milligr. α-oxynaphtoëzuur	1036 milligr. kaneelzuur	656 milligr. o. cumaarzuur.				
		50 cM³ eener rietsuikeroplossing										
Aantal cM³ zoutzuur 1,005 N.		0	9	10	10	10	10	10	10	11	12	
		Na aanvullen tot 150 cM³ geplaatst in den thermostaat bij eene temperatuur van 35°.										
Polarisatie in graden VENTZKE (buislengte 2 dM)	Na ± 19 uur	+ 31.0	− 0.4	− 1.3	− 1.9	− 1.5	− 1.5	− 1.5	− 1.5	− 2.3	− 3.3	
	Na ± 22½ uur	+ 31.0	− 2.0	− 2.8	− 3.3	− 3.3	− 3.0	− 3.0	− 2.8	− 3.6	− 4.2	
	Na ± 41 uur	+ 31.1	− 5.9	− 6.3	− 6.4	− 6.5	− 6.3	− 6.3	− 6.2	− 6.5	—	

TABEL II.

Invloed van o. phtaalzuur op de ontleding van glukose door alkali.

		A	B	C	D	E	F	G	H	I	Opmerkingen.
		50 cM³ eener ± 3 %-ige glukose-oplossing									Na het toevoegen van de loog loste het o. phtaalzuur geheel op.
toegevoegd									581 milligr. o. phtaalzuur		
Aantal cM³ kaliloog 0,924 N.		0	2	3	4	5	6	7	10	10	
		Aangevuld tot op 100 cM³ en geplaatst in den thermostaat (33°).									
Polarisatie in graden VENTZKE (2 dM buis)	Bij het begin	+ 4.6	+ 4.4	+ 4.2	+ 4.1	+ 4.0	+ 3.9	+ 3.8	+ 4.3	+ 3.7	
	Na ± 2¼ uur	+ 4.6	+ 3.3	+ 3.0	+ 2.6	+ 2.4	+ 2.1	+ 1.8	+ 3.2	+ 1.3	
	Na ± 3¼ uur	+ 4.6	+ 3.1	+ 2.5	+ 2.2	+ 1.8	+ 1.5	+ 1.2	+ 2.9	+ 0.7	

TABEL III.

nvloed van α-naphtoëzuur, kaneelzuur en o. cumaarzuur op de ontleding van glukose door alkali.

		A	B	C	D	E	F	G	H	I	Opmerkingen.
		50 cM³ eener ± 3 %-ige glukose-oplossing									De stoffen werden onder verwarming in de glukose-oplossing opgelost. Bij afkoeling vond uitkristallisatie plaats De loog deed echter alles weer in oplossing gaan. Oplossing I was groengeel gekleurd na het toevoegen der loog.
toegevoegd								344 milligr. α-naphtoëzuur = 2 m.gr. mol.	1036 milligr. kaneelzuur = 7 milligr. molecuul.	328 milligr. cumaarzuur = 2 milligr. molecuul.	
Aantal cM³ kaliloog 0,929 N.		0	2	3	4	5	10	6	10	6	
		Na aanvullen tot op 100 cM³ geplaatst in den thermostaat (36°)									
Polarisatie (gr. V.) 2 dM buis	Na ± 1½ uur	+ 4.3	+ 3.3	+ 3.0	+ 2.6	+ 2.3	+ 1.4	—	+ 3.1	+ 3.4	
	Na ± 3 uur	+ 4.4	+ 2.8	+ 2.3	+ 1.7	+ 1.3	+ 0.5	+ 1.7	+ 2.5	+ 3.0	

TABEL IV.

Invloed van α-naphtol, β-naptol, α-naphtoëzuur en β-oxynaphtoëzuur op de inversie van saccharose door zoutzuur.

		A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	Opmerkingen.
		75 cM³ „96 %-ige" alkohol uit den handel										De aflezingen werden bij kamertemperatuur verricht.
opgelost							576 milligr. α-naphtol = 4 milligr. molecuul	576 milligr. β-naphtol = 4 milligr. molecuul	516 milligr. α-naphtoëzuur = 3 m.gr. mol.	752 milligr. 2.3oxynaphtoëzuur = 4 m.gr. mol.		
		50 cM³ rietsuikeroplossing (concentratie 250 Gr./L.)										
Aantal cM³ zoutzuur 1,005 N.		0	7	8	9	10	10	10	10	10	10	
		Aangevuld tot 150 cM³ en geplaatst in Thermostaat van 35°.										
Polarisatie in graden VENTZKE (2 dM buis)	Bij den aanvang	+ 31.6				+ 31.5	+ 31.5	+ 31.5	+ 31.5	+ 31.5		
	Na ± 4 uur	+ 31.5	+ 22.5	+ 21.4	+ 20.3	+ 19.2	+ 18.9	+ 18.5	+ 18.7	+ 18.9	+ 19.2	
	Na ± 24 uur	+ 31.5	+ 0.1	— 1.3	— 2.6	— 3.3	— 3.5	— 3.8	— 3.6	— 3.6	— 3.6	
	Na ± 28 uur	+ 31.6	— 1.6	— 2.6	— 3.5	— 4.4	— 4.5	— 4.6	— 4.5	— 4.4	— 4.4	
	Na ± 50 uur	+ 31.6	— 5.3	— 5.7	— 5.8	— 6.2	— 6.2	— 6.2	— 6.2	— 6.2	— 6.2	

TABEL V.

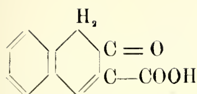
Invloed van β-naphtoëzuur en β-oxynaphtoëzuur (2:3) op de ontleding van glukose door alkali.

		A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	Opmerkingen.
		50 cM³ eener ± 3 %-ige glukose-oplossing										β-naphtoëzuur loste in de kaliloog vrij snel op; het β-oxynaphtoëzuur loste na lang schudden met gele kleur in de loog op. Het vaste zuur zelf was ook geel gekleurd.
opgelost									602 milligr. β-naphtoëzuur = 3,5 m.gr. mol.		1316 m.gr. β-oxynaphtoëzuur = 7 m gr. mol.	
Aantal cM³ kaliloog 0,929 N.		0	2	3	4	5	6	7	10	10	10	
		Aangevuld tot 100 cM³ en daarna geplaatst in thermostaat (34°)										
Polarisatie in graden VENTZKE (2 dM buis)	Bij den aanvang	+ 4.4	+ 4.1	+ 3.9	+ 3.8	+ 3.8	+ 3.7	+ 3.7	+ **3.7**	+ 3.5	+ **4.0**	
	Na ± 2¼ uur	+ 4.4	+ 3.2	+ 2.7	+ 2.3	+ 2.1	+ 1.7	+ 1.5	+ **1.6**	+ 1.0	+ **3.0**	
	Na ± 3¼ uur	+ 4.4	+ 2.8	+ 2.3	+ 1.7	+ 1.5	+ 1.1	+ 0.9	+ **1.0**	+ 0.3	+ **2.6**	

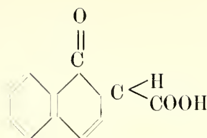
TABEL VI.

Invloed van α-oxynaphtoëzuur (1,2) en β-oxynaphtoëzuur (2,3) op de ontleding van glukose door alkali.

		A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	Opmerkingen.
		25 cM³ 96 %-ige alkohol										De toevoeging van alkohol was noodig om het α-oxynaphtoëzuur in oplossing te krijgen.
Opgelost									589.6 milligr. 1.2 oxynaphtoëzuur = 0,896.3,5 m.gr. mol.		1179,1 milligr. 2.3 oxynaphtoëzuur = 0,896.7 m.gr. mol.	
Aantal cM³ natronloog 0,896 N.		0	2	3	4	5	6	7	10	10	10	
		50 cM³ eener glukose-oplossing. Na aanvullen tot 100 cM³ geplaatst op 35°.										
Polarisatie (Gr. V., 2 dM buis)	Na ± 1½ uur	+ 6.8	+ 5.5	+ 4.8	+ 4.5	+ 4.0	+ 3.6	+ 3.3	+ 3.4	+ 2.4	+ 4.8	
	Na ± 4 uur	+ 6.8	+ 4.5	+ 3.6	+ 2.9	+ 2.3	+ 2.0	+ 1.7	+ 1.8	+ 0.9	+ 3.6	
		Verder bleven de oplossingen op kamertemperatuur.										
	Na ± 19 uur	+ 6.8	+ 4.0	+ 3.0	+ 2.4	+ 1.7	+ 1.4	+ 1.1	+ 1.3	+ 0.4	+ 3.1	



2. 3. oxynaphtoëzuur
(ketoformule)



1. 2. oxynaphtoëzuur
(ketoformule)

Dergelijke ketoformules worden ook voor het 2.3 oxynaphtoëzuur reeds in de literatuur aangetroffen. [1])

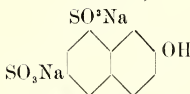
Verder werden nog onderzocht

SCHÄFFER-*zout*,



M.G. = 246

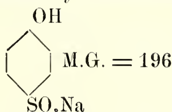
G-zout,



M.G. = 348

alsmede

p. phenolsulfonzuurnatrium



Het 2.6. naptholsulfonzuurnatrium is als technisch SCHÄFFER-zout onderzocht en tevens als een op het laboratorium door sulfonatie van β-naphtol bereid en gezuiverd preparaat.

Ter bepaling van het gehalte van het technische product werd het met behulp van gediazoteerd p. nitraniline getitreerd op de bij de bedrijfscontrôle der kleurstoffenfabrieken gebruikelijke methode [2]). Aldus werd het gehalte op 76,4 % bepaald. Het zuivere preparaat gaf bij drogen op 95° een gewichtsverlies van 11,4 %. In de gedroogde stof werd eene sulfaatasch-bepaling gedaan. Hierbij werd gevonden, omgerekend op Na : 9,1 % (Theor. : 9,35 %).

Uit de in tabel VII vereenigde waarnemingen blijkt, dat 4 milligrammoleculen van het zuivere SCHÄFFER-zout juist evenveel alkali binden als de overeenkomstige hoeveelheid van het technische product.

Werkte het zuivere zout als éénbasisch zuur, dan zouden juist $\frac{88,6}{100} . 4 = 3,5$ cM³ N. KOH moeten gebonden worden. In werkelijk-

[1]) R. MÖHLAU, Berichte d. Deutsch Chem. Gesellsch. **28**, 3100 (1895);
M. SCHÖPF, Idem **29**, 265 (1896); F. FRIEDL, Sitzungsber. der Akad. der Wissenschaften, Mathematisch-Naturwissensch. Klasse, Wien, **119**, 731(1910).

[2]) R. MÖHLAU en H. BUCHERER, Farbenchemisches Praktikum.

TABEL VII.

nvloed van Schäfferzout (gezuiverd) en van Schäfferzout (technisch) op de ontleding van glukose door alkali.

		A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	Opmerkingen.
		50 cM³ eener ± 3 %-ige glukose-oplossing										De stoffen werden onder verwarming opgelost. Na afkoeling werd de loog toegevoegd. Met de kaliloog gaf oplossing H eene blauwe fluorescentie en werd oplossing I bruin-groen gekleurd. Ze moesten voor de aflezing met norit ontkleurd worden.
Opgelost									984 milligr. zuiver SCHÄFFER-zuur-natrium	984 milligr. technisch SCHÄFFER-zout		
Aantal cM³ kaliloog 0,93 N.		0	1	2	3	4	5	6	6	6	6	
		Na aanvullen tot 100 cM³ geplaatst in den thermostaat (temperatuur 35°).										
Polarisatie in gr. V. (buislengte 2 dM)	Na ± $2^1/_4$ uur	+ 4.3	+ 3.7	+ 3.2	+ 2.8	+ 2.4	+ 2.1	+ 1.8	+ 3.1	+ 3.1	+ 1.9	
	Na ± $3^1/_2$ uur	+ 4.3	+ 3.4	+ 2.8	+ 2.2	+ 1.8	+ 1.4	+ 1.0	+ 2.5	+ 2.6	+ 1.0	
		Verder laten staan bij kamertemperatuur.										
	Na totaal ± 22 uur	+ 4.3	+ 3.2	+ 2.5	+ 1.8	+ 1.4	+ 0.9	+ 0.6	+ 2.3	+ 2.3	+ 0.6	

TABEL VIII.

Invloed van paraphenolsulfonzuurnatrium (techn.) en van G. zout (techn.) op de ontleding van glukose door alkali.

		A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	Opmerkingen.
		50 cM³ eener ± 5 % glukose-oplossing										Het G-zout gaat met bruine kleur in oplossing, hetgeen het aflezen bemoeilijkt. De met norit behandelde vloeistof fluoresceert groen na de filtratie, maar is in een 2 dM buis goed af te lezen.
Opgelost									1568 mgr. p.phen. sulfonzuurnatrium = 8 mgr. mol.	2436 mgr. G.zout = 7 milligr. molecuul	Als bij I	
Toegevoegd aantal cM³ kaliloog 0,92 N.		0	1	2	3	4	5	10	10	10	10	
		Na het aanvullen tot op 100 cM³ geplaatst bij 35°.										
Polarisatie in gr. V. (buislengte 2 dM)	Na ± 2½ uur	+ 7.4	+ 6.5	+ 5.8	+ 5.2	+ 4.6	+ 4.1	+ 2.3	+ 5.4	norit + 4.4; —	2. 2.2 = + 4.4	
	Na ± 4 uur	+ 7.4	+ 6.2	+ 5.2	+ 4.3	+ 3.6	+ 3.0	+ 1.2	+ 4.5	+ 3.6; norit + 3.5	2. 1.8 = + 3.6	
	Na ± 5½ uur	+ 7.4	+ 5.8	+ 4.7	+ 3.7	+ 3.0	+ 2.3	+ 0.6	+ 4.0	—; —	norit + 2.9; 2.1.5 = + 3.0	

heid vindt men 3,7 cM^3 0,93 N. KOH = 3,4 cM^3 N. Daar het gehalte van het technische product bij de titratie op 76,4 °/₀ werd bepaald, is het waarschijnlijk, dat genoemd technisch product verontreinigd is met stoffen, die wel alkali kunnen binden, maar onder de omstandigheden der titratie met de diazo-oplossingen geen kleurstofvorming geven. In zoutzuurmedium vermocht SCHÄFFER-zout, gelijk dit te verwachten was, geen zuur vast te leggen.

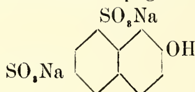
Het 2 . 6 . 8. naphtoldisulfonzuurnatrium (G-zout) werd op analoge wijze als het SCHÄFFER-zout met gediazoteerd p. nitraniline op gehalte onderzocht. Aldus werd 82 °/₀ gevonden.

Van het p. phenolsulfonzuurnatrium (techn. product) werd het gehalte eveneens op 82°/₀ bepaald. Het droge stof percentage was 87 °/₀. Het natriumgehalte der droge stof (ber. 11.7 °/₀) was in werkelijkheid 11.3°/₀ (bepaald volgens de sulfaatasch-methode).

De met G.-zout en p. phenolsulfonzuurnatrium in alkalische oplossing verkregen resultaten vindt men in tabel VIII.

Uit deze waarnemingen volgt, dat 7 milligrammolecuul van het technische G.-zout 6 cM^3 kaliloog 0,92 N = 5.5 cM^3 N. kaliloog hebben vastgelegd.

Nemen we aan dat het G.-zout op grond van de formule



als één-basisch zuur werkt en onderstelt men tevens, dat de bijmengselen voor zoover het anorganische zouten betreft, geen invloed hebben en dat bijmengselen, zooals andere β-naphtolsulfonzure zouten denzelfden invloed als het G.-zout uitoefenen, dan zouden we tot een gehalte van $\frac{5,5}{7} . 100$ d. i. bijna 80°/₀ aan tot kleurstoffen koppelbare bestanddeelen komen.

Door titratie met gediazoteerd p. nitroaniline werd 82°/₀ gevonden, zoodat het inderdaad nagenoeg zeker is, dat het G.-zout in alkalische oplossing als éénbasisch zuur werkt.

Op soortgelijke wijze kan men uit de waarnemingen afleiden, dat in alkalische oplossing het p. phenolsulfonzuurnatrium zich als éénbasisch zuur gedraagt.

Delft, Januari 1920 *Laboratorium v. Scheikundige Technologie der Technische Hoogeschool*

Physiologie. — De Heer MAGNUS biedt een mededeeling aan van den Heer W. STORM VAN LEEUWEN en van Mej. C. VAN DEN BROEKE: *„Experimenteele beinvloeding van de gevoeligheid van verschillende dieren en overlevende organen voor vergiften".* 1e Mededeeling.

(Mede aangeboden door den Heer ZWAARDEMAKER).

In een vroegere mededeeling [1]) heeft STORM VAN LEEUWEN aangetoond, dat in het serum en in de weefsels van verschillende dieren stoffen voorkomen — door hem vrije chemoreceptoren genoemd — die in staat zijn alcaloïden te binden en hij was op grond van die onderzoeking tot de opvatting gekomen, dat de gevoeligheid van verschillende dieren voor vergiften — speciaal alcaloïden — niet alleen afhankelijk is van de gevoeligheid van die organen waarop de vergiften inwerken maar vooral ook van de hoeveelheid „vrije chemoreceptoren" [2]) die daarnevens in het lichaam van dat dier aanwezig zijn.

Bij deze onderzoekingen was het herhaaldelijk noodig geweest om te onderzoeken den invloed van pilocarpine en van mengsels van pilocarpine met serum op overlevende kattedarmen en daarbij was nu o.a. gebleken, dat als regel een dosis pilocarpine die gegeven werd *nadat* de darm tevoren met serum was behandeld een sterkere werking had dan de pilocarpine tevoren had uitgeoefend. Wij hebben in onderzoekingen, waarover thans verslag wordt uitgebracht, deze zaak meer systematisch onderzocht en hierbij zijn wij tot de opvatting gekomen, dat de rol van dit serum een tweeledige kan zijn: mengt men b.v. konijnenserum met pilocarpine dan zal deze combinatie een veel zwakkere werking op den overlevenden darm uitoefenen dan de pilocarpine alleen zou doen omdat het konijnenserum, zooals reeds vermeld is, stoffen bevat, die pilocarpine binden, maar voegt men aan den darm toe eerst de pilocarpine, daarna serum en vervolgens na uitwasschen van dat serum weer opnieuw pilocarpine, dan zal die tweede hoeveelheid pilocarpine, een sterkere werking uitoefenen dan de eerste dosis had gedaan. Naast de stoffen, die alcaloïden kunnen *binden*, de vrije of secundaire chemoreceptoren dus, moeten er in het serum ook nog stoffen voorkomen die de werking van vergiften als pilocarpine op den overlevenden kattendarm *bevorderen*, (natuurlijk is het niet uitgesloten, dat beide stoffen identiek zijn). Er was ons veel aan gelegen om na te gaan of dit verschijnsel

[1]) W. STORM VAN LEEUWEN. Sur l'existence dans le corps des animaux, de substances fixant les alcaloïdes Arch. Neerland. de Physiologie T. II, p. 650. 1918.

[2]) Later bleek het wenschelijk om deze vrije chemoreceptoren te noemen *„secundaire* chemoreceptoren" in tegenstelling met *„dominante* chemoreceptoren".

slechts een op zich zelf staand feit was dan wel van meer algemeene beteekenis zou blijken te zijn. Om dit uit te maken hebben wij in de eerste plaats onderzocht of behalve serum nog andere stoffen in staat zijn een dergelijke bevorderende werking op pilocarpine en andere vergiften uit te oefenen en in de tweede plaats hebben wij ons onderzoek niet beperkt tot het bestudeeren van den invloed van vergiften op overlevende organen maar hebben ook den invloed van vergiften op het intacte dier onderzocht. In deze eerste mededeeling zullen alleen vermeld worden de resultaten van onze onderzoekingen op den overlevenden darm.

Invloed van konijnenserum op de gevoeligheid van kattedarmen voor pilocarpine.

In deze serie werd gewerkt op den overlevenden kattedarm, en daarbij werden steeds — zooals bij vorige onderzoekingen ook gedaan werd — strooken van den dunnendarm van een kat genomen waarvan de mucosa verwijderd was. De darm werd hiertoe langs de aanhechtingsplaats van het mesenterium opengeknipt, en na het afprepareeren van de mucosa werd nog aan beide zijden van de aanhechtingsplaats een stuk afgeknipt zoodat alleen de contracties van de langsmusculatuur en niet die van de circulaire vezels werden geregistreerd. Op deze wijze behandelde darmen leenen zich bijzonder goed voor quantitatief onderzoek naar de werking van vergiften, bovendien heeft men het voordeel dat men ze dagen lang in de ijskast goed kan houden.

De gevoeligheid van de op deze wijze behandelde stukken darm wisselt zeer sterk. Soms reageeren ze bij het eerste toedienen reeds op 0,01 mgr. pilocarpine maar andere malen zijn veel hoogere dosen noodig tot 1 mgr. toe. Wanneer men echter de eerste dosen uitwascht en daarna telkens op nieuw pilocarpine geeft zal meestal de gevoeligheid van den darm belangrijk toenemen. Het is ons gebleken, dat wanneer men dit telkens uitwasschen en weer opnieuw toedienen van het vergift lang genoeg voortzet, men meestal ten slotte bereikt dat de gevoeligheid van den darm zoo is, dat hij een contractie geeft met dosen die in de nabijheid liggen van 0,01 mgr. pilocarpine toegevoegd aan 75 ccm. Tyrode vloeistof. En wanneer die toestand bereikt is hebben achtereenvolgens gegeven gelijke dosen pilocarpine — die steeds na 3 minuten worden uitgewasschen — steeds een zelfde werking. Eerst wanneer dit punt bereikt was hebben wij in onze proeven serum toegediend om den invloed daarvan op de gevoeligheid van den darm te onderzoeken. Het is noodig hier in het bijzonder de aandacht op te vestigen want het is duidelijk, dat

men in het begin van een proef, wanneer de darm dus nog slechts op groote dosen pilocarpine en nog niet op de kleine reageert, veel meer kans heeft de gevoeligheid door een of andere stof te kunnen verhoogen, dan op het einde van de proef wanneer de darm reeds de maximale gevoeligheid voor pilocarpine heeft, die zij uit zich zelf dien dag kan bezitten.

Wij hebben nu in 20 gevallen nadat de darm zijn constante gevoeligheid voor pilocarpine had verkregen, serum toegediend (hetzij serum alleen of serum plus pilocarpine) daarna het serum met de pilocarpine weer uitgewasschen en dan weer op nieuw dezelfde dosis pilocarpine gegeven die van te voren een constante uitkomst gegeven had. In deze 20 onderzochte gevallen was 15 maal de pilocarpinewerking *na* het serum sterker dan te voren (4 maal was de reactie veel sterker, 5 maal duidelijk en 6 maal slechts in geringe mate sterker als tevoren) 1 maal bleef de werking gelijk en 4 maal had de tweede dosis pilocarpine minder effect dan de eerste.

Een voorbeeld van een belangrijke versterking van de pilocarpinewerking door serum wordt in fig. 1 gegeven. Hier had na herhaalde



Fig. 1. Invloed van konijnenserum op de werking van pilocarpine op den overlevenden dunnen darm van de kat.

a. 0,04 mgr. pilocarpine geeft matige contractie.

b. 0,4 c.c. konijnenserum + 0,4 mgr. pilocarpine geeft sterke contractie.

c. 0,04 mgr. pilocarpine geeft sterkere contractie dan in *a*.

toediening van pilocarpine de darm tenslotte een zoodanige gevoeligheid bereikt dat 0,04 mgr. pilocarpine een duidelijke werking had in 3 minuten (*a*). Daarna werd deze pilocarpine uitgewasschen vervolgens werd gegeven 0,4 ccm. konijnenserum waaraan een dosis pilocarpine was toegevoegd (*b*). De darm gaf hierop een groote contractie (de grootte van dezen uitslag doet met betrekking tot dit onderzoek niet terzake). Nadat dit serum met pilocarpine was uitgewasschen werd opnieuw 0,04 mgr. pilocarpine gegeven (*c*) en zooals uit de figuur duidelijk blijkt was de werking hiervan veel grooter dan tevoren.

Nadat op deze wijze was gebleken, wat ons trouwens uit vroegere proeven ook reeds bekend was, dat serum de werking van pilocarpine versterken kan, hebben wij getracht na te gaan welk serumbestanddeel voor deze werking verantwoordelijk is. Hiertoe hebben wij een aantal stoffen onderzocht.

Invloed van cholesterine op de gevoeligheid van den kattedarm voor pilocarpine.

In 4 gevallen hebben wij de werking van een cholesterine-emulsie op de gevoeligheid voor pilocarpine onderzocht; in al deze 4 gevallen was het resultaat positief, 2 maal was na de toediening van cholesterine de pilocarpinewerking veel sterker dan te voren, 1 maal duidelijk sterker en 1 maal merkbaar sterker. Twee voorbeelden van een duidelijk versterkende werking geven figuur 2 en 3.

In fig. 2 was, nadat herhaalde malen aan de vloeistof waarin zich de darm bevond pilocarpine was toegediend en weer was uitgewasschen, tenslotte de gevoeligheid van den darm constant geworden en reageerde hij met een duidelijke contractie op 0,1 mgr. pilocarpine (*a*). Nadat deze pilocarpine was uitgewasschen en de darm weer in het vat van 75 ccM., waar steeds in gewerkt wordt, was teruggebracht, werd in dit vat 0.2 ccM. van een cholesterine emulsie toegevoegd (*b*), de darm vertoonde daarop geen reactie. Deze cholesterine werd in het vat gelaten en daarop werd op nieuw toegevoegd 0,1 mgr. pilocarpine (*c*). Men ziet duidelijk dat de pilocarpinewerking daarna aanzienlijk veel sterker is geworden. In fig. 3 verliep de proef op eenigszins andere wijze. Hier was de gevoeligheid van het stuk dundarm zoodanig, dat het zeer duidelijk reageerde op 0,03 mgr. pilocarpine in 75 ccm. Tyrode vloeistof (*a*). Het is in onze proeven gewoonte om nadat een vergift op den darm heeft ingewerkt, den darm uit het vat van 75 ccm. te brengen in een vat van 150 ccm., waarin dan het vergift wordt uitgewasschen. In de thans te beschrijven

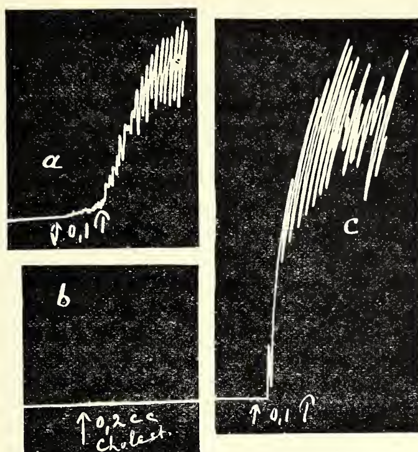


Fig 2. Invloed van cholesterine op de pilocarpinewerking.

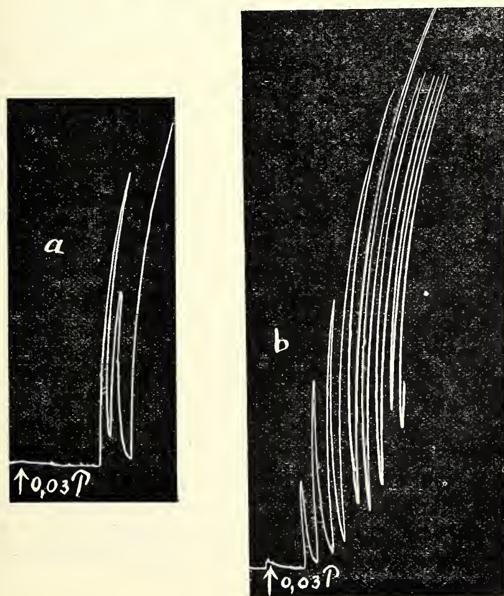


Fig. 3. Invloed van cholesterine op de pilocarpinewerking.

proef werd in dat vat van 150 ccm., waarin dus de darm werd uitgewasschen, 0,5 ccm. van een cholesterine emulsie toegevoegd. Nadat de darm hierin 15 minuten vertoefd had, werd hij overgebracht in het vat van 75 en nadat hij eenigen tijd daarin gebleven was, werd aan deze vloeistof op nieuw toegevoegd 0,03 mgr. pilocarpine, evenals dat ook te voren was geschied (*b*). Uit fig. 3 blijkt weer duidelijk dat de nu volgende pilocarpinewerking veel sterker is dan zij te voren was. Men moet op grond van deze proeven en andere die op gelijke wijze verliepen, besluiten dat de cholesterine de pilocarpinewerking versterken kan, zoowel wanneer cholesterine en pilocarpine tegelijk aan den darm worden toegevoegd, alsook wanneer eerst de cholesterine wordt toegevoegd, daarna de cholesterine wordt uitgewasschen en vervolgens de pilocarpine wordt gegeven. Men mag hier, wanneer men het verschijnsel een naam wil geven, dus niet spreken van een eigenlijke potentieering van cholesterine en serum, maar van een sensibiliseering van den darm door cholesterine en serum.

Invloed van lecithine op de gevoeligheid van den kattedarm voor pilocarpine.

Nadat op deze wijze de werking van cholesterine onderzocht was werd die van een ander serum bestanddeel n.l. het lecithine nagegaan. Bij de eerste proeven die hierover genomen werden bleek inderdaad de lecithine als regel een versterkende werking te hebben, later echter kon dit onderzoek worden herhaald met zeer zuivere uit hersensubstantie bereidde lecithine [1]) en daarbij bleek dat met de zeer zuivere lecithine een minder constante werking werd verkregen dan met de vroeger gebruikte onzuivere. Dat intusschen ook zuivere lecithine een versterkende werking op de pilocarpine kan uitoefenen blijkt uit fig. 4. Hier had 0,01 mgr. pilocarpine slechts een zeer geringe werking op den darm (*a*). Nadat deze pilocarpine was uitgewasschen werd opnieuw een zelfde hoeveelheid pilocarpine in het vat van 75 ccm. Tyrode gebracht (*b*) en nadat de pilocarpine ongeveer 4 minuten er in gebleven was werd een druppel van een 5 °/₀ lecithine-emulsie toegevoegd en dadelijk traden sterke contracties van den darm op. Nadat deze lecithine plus pilocarpine was uitgewasschen werd aan den darm op nieuw toegevoegd een druppel

---

[1]) Deze lecithine werd door Dr. LEVENE uit het Rockefeller Instituut met groote bereidwilligheid tot onze beschikking gesteld evenals hoeveelheden cerebron en andere stoffen die later vermeld zullen worden. Ook op deze plaats wenschen wij Dr. LEVENE voor zijn bereidwilligheid zeer te bedanken.

lecithine om aan te toonen dat deze stof op zich zelf geen invloed op de darmbewegingen uitoefende; (*c*) deze lecithine werd in het

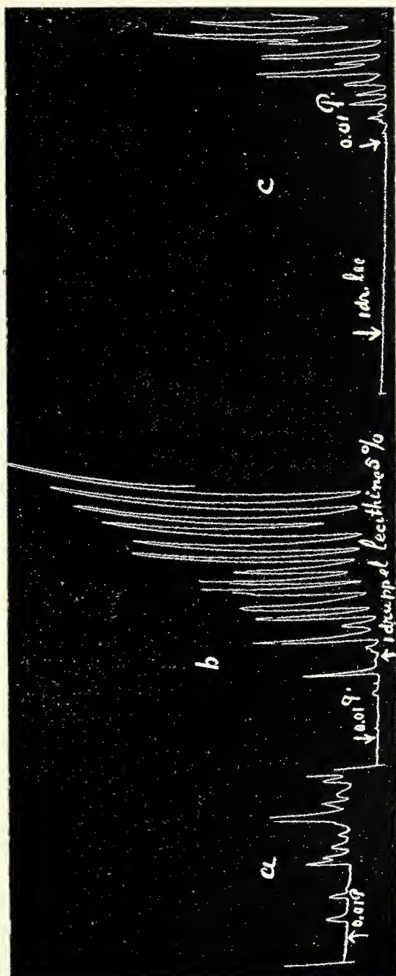


Fig. 4. Invloed van lecithine op de pilocarpinewerking.

vat gelaten en nu werd op nieuw toegevoegd 0,01 mgr. pilocarpine, ook nu weer trad een grootere werking op dan de pilocarpine te voren had gehad. De hier gegeven fig. 4 is echter niet een *typisch* voorbeeld van de lecithinewerking omdat, zooals vermeld, in zeer vele gevallen de lecithine niet werkzaam was. Wij deden hierover 13 proeven, deze vielen 5 maal positief uit, d.w.z. 5 maal had de lecithine een versterkenden invloed op de pilocarpinewerking, 6 maal echter was het negatief, 1 maal twijfelachtig en 1 maal was de werking van de pilocarpine na de lecithine minder dan te voren.

Hoewel dus ongetwijfeld de lecithine in sommige gevallen de pilocarpinewerking versterkt, is het verschijnsel niet constant. Voorloopig is nog niet te zeggen wat hiervan de reden is. Mogelijk is dat de oorzaak hierin gelegen is, dat — zooals boven ook reeds werd besproken — wij steeds eerst dan de lecithine toevoegden als, na herhaald toedienen van pilocarpine, de darm zijn maximale gevoeligheid voor dit vergift had gekregen. Wellicht zou de lecithine regelmatiger en meer intensief de pilocarpinewerking bevorderen indien het werd gegeven in een vroeger stadium, wanneer dus de darm nog betrekkelijk ongevoelig voor dit vergift is. Daarbij zou men echter het nadeel hebben dat de resultaten van de proeven veel minder gemakkelijk zouden zijn te beoordeelen.

Invloed van cerebron op de gevoeligheid van den kattedarm voor pilocarpine.

De invloed van cerebron op de pilocarpinewerking moest — evenals in het hieronder te vermelden geval voor pepton Witte — in twee opzichten worden onderzocht. In het boven geciteerde onderzoek van Storm van Leeuwen was gebleken dat konijnenserum, en ook organen van het konijn, stoffen bevatten die pilocarpine physisch kunnen binden. Nog steeds is het niet mogelijk geweest den aard van deze stoffen nader vast te leggen. Dat cholesterine en lecithine *niet* de gezochte stoffen zijn was in het geciteerde onderzoek reeds gebleken.

Noodig was dus om ook het cerebron (en het pepton Witte) in deze richting te onderzoeken. Hiertoe werd eerst gewacht tot de gevoeligheid van den darm voor pilocarpine constant was geworden; dan werd pilocarpine toegediend en vervolgens pilocarpine + cerebron en daarna weer pilocarpine alleen. Op deze wijze kon worden nagegaan of toevoeging van cerebron aan de pilocarpineoplossing (de cerebron bleef $^1/_2$ à 2 uur met de pilocarpine in aanraking voordat het aan den darm werd toegevoegd) de werking daarvan vermindert en bovendien kon worden nagegaan of, nadat de cerebron

+ pilocarpine weer was uitgewasschen, de volgende dosis pilocarpine een sterker werking had dan te voren, daarbij kon dus blijken of cerebron al dan niet een bevorderenden invloed op de pilocarpine-werking had.

Aangezien slechts een kleine hoeveelheid cerebron beschikbaar was werden hiermede slechts drie proeven gedaan. Hierbij bleek dat cerebron *niet* in staat is pilocarpine te binden, maar wel heeft deze stof een duidelijke — zij het ook een geringe — bevorderende invloed op de pilocarpinewerking. Fig. 5 en Fig. 6 toonen dit aan.

In de proef van fig. 5 had 0.01 mgr. pilocarpine eene duidelijke werking, (*a*) die de tweede maal dat het gegeven werd iets kleiner

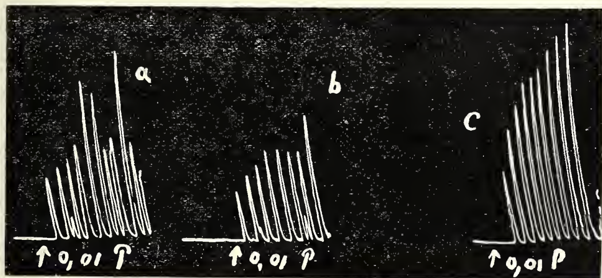


Fig 5. Invloed van cerebron op de pilocarpinewerking, tusschen *b* en *c* is de darm uitgewasschen in een vat van 150 c.c. Tyrodevloeistof. dat bevatte 1 c.c. 1% cerebron-emulsie.

werd (*b*). De darm werd daarna uitgewasschen in 150 c.c. Tyrode, waaraan 1 cc. van een 1% cerebron emulsie was toegevoegd, vervolgens werd de darm teruggebracht in het vat van 75 cc. Tyrode, waarin steeds gewerkt wordt, en opnieuw 0.01 mgr. pilocarpine toegevoegd (*c*); de daarop volgende contractie was duidelijk grooter dan te voren.

De proef van Fig. 6 verliep anders; 0.01 mgr. pilocarpine gaf hier een duidelijke werking (*a*), nadat deze dosis was uitgewasschen werd toegediend 0.01 mgr. pilocarpine die gedurende meer dan een uur was opgelost geweest in een 1% cerebron emulsie, (*b*) de daarop volgende contractie van den darm was precies even groot als te voren wat dus aantoont dat cerebron de werking van pilocarpine niet remt. Nadat de pilocarpine + cerebron was uitgewasschen werd opnieuw gegeven 0.01 mgr. pilocarpine (*c*), dit had nu evenals in Fig. 5 een

iets grootere werking dan te voren. Een derde proef met cerebron genomen gaf hetzelfde resultaat.

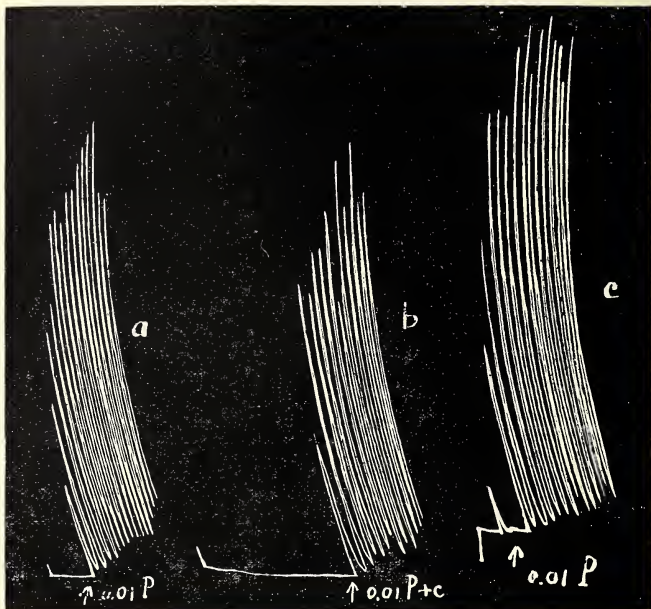


Fig. 6. Invloed van cerebron op de pilocarpine-werking

Invloed van pepton Witte op de pilocarpinewerking op den darm.

Evenals van het cerebron moesten ook van het pepton twee zaken worden onderzocht nl. het vermogen om pilocarpine te binden en om de werking van pilocarpine te bevorderen. Het werd door ons mogelijk geacht dat pepton Witte (mengsel van albumosen) pilocarpine zou binden, aangezien ABEL[1]) kort geleden heeft aangetoond, dat in normaal serum albumosen voorkomen, die op zich zelf niet giftig zijn, maar giftige stoffen sterk kunnen adsorbeeren.

[1]) J. ABEL. On the presence of histamine (β-iminazolylethylamine) in the hypophysis cerebri and other tissues of the body and its occurrence among the hydrolitic decomposition of proteins. Proc. Amer. Soc. for pharm. and exp. Therap. Journ. Pharm. and exp. Ther. vol. XIII, p. 511. 1919.

Het onderzoek van de „pepton" verliep op dezelfde wijze als dat met cerebron en hierbij bleek nu, dat de pepton een zéér geringe bindende werking heeft, maar dat een zéér uitgesproken bevorderende werking op de pilocarpinewerking te demonstreeren valt, zooals o.a. uit fig. 7 blijkt. In de proef van deze figuur werd eerst 3 maal achtereen 0.05 mgr. pilocarpine gegeven *a*, *b*, *c* en de daaropvolgende uitslagen van den darm waren in de 3 gevallen precies dezelfde; daarna werd, nadat de pilocarpine uitgewasschen was en de darm weer in het vat van 75 ccm. was teruggebracht, in dit vat gebracht $^1/_2$ ccm. 1 $^0/_0$ pepton Witte om aan te toonen, dat dit op zich zelf geen invloed op den darm uitoefende (*d*). Vervolgens werd toegevoegd op nieuw 0,05 mgr. pilocarpine en de daaropvolgende contractie is veel grooter dan voor de peptontoediening. Nadat dit uitgewasschen was werd gegeven weer 0,05 mgr. pilocarpine, maar nu was deze pilocarpine een uur tevoren gemengd met een 1 $^0/_0$ peptonoplossing en het resultaat is dat de werking van de pilocarpine geringer is dan tevoren (*f*) en dat men dus moet aannemen dat de pepton een klein deel van de pilocarpine heeft gebonden. Nadat dit uitgewasschen was werd op nieuw pilocarpine alleen gegeven, nog twee maal (*g* en *h*) en beide malen oefende de pilocarpine een steeds sterkere werking uit, wat dus overtuigend bewijst dat de pepton behalve een geringe bindende werking, zeker in zeer uitgesproken mate de eigenschap bezit de pilocarpinewerking te versterken en tevens is uit deze proef gebleken, dat die versterkende werking zoowel aan de pepton toekomt, wanneer zich pepton plus pilocarpine tegelijkertijd in de vloeistof bevindt, als wel wanneer de pepton eerst met den darm in aanraking is geweest, daarna is uitgewasschen en eerst vervolgens de pilocarpine wordt toegediend.

In het geheel hebben wij 16 van dergelijke onderzoekingen met pepton gedaan, daarbij was 5 maal de pilocarpinewerking na de pepton zeer veel sterker dan te voren; 7 maal was de werking duidelijk sterker; 2 maal eenigszins sterker; 2 maal was het gelijk en in één enkel geval was na de pepton de pilocarpinewerking zwakker dan tevoren, maar werd toen nadat nog eenige malen pilocarpine was toegediend, weer sterker. Totaal kan men dus zeggen dat van de 16 gevallen de pepton 14 maal een versterkende werking op de pilocarpinewerking heeft gehad.

Terwijl dit onderzoek in gang was, was uit andere onderzoekingen in dit instituut gebleken dat pepton niet alleen de pilocarpinewerking op den *darm* bevordert, maar ook onder bepaalde omstandigheden een bevorderenden invloed heeft op de werking van adrenaline op den bloedsdruk bij de kat, en bij dat laatste onderzoek was ons

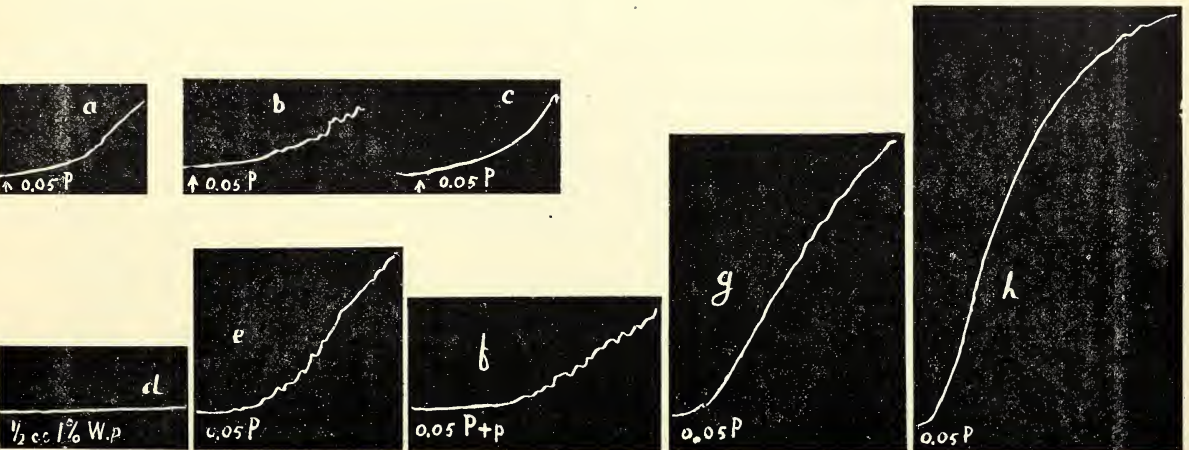


Fig. 7. Invloed van pepton Witte op de pilocarpine-werking.

tevens duidelijk geworden, dat ook een dialysaat, verkregen door pepton te dialyseeren tegen water een dergelijke werking had. Dit was een reden om dergelijke dialysaten ook op den darm te onderzoeken, daarbij bleek tot onze verrassing dat de dialysaten een andere werking hebben dan de pepton zelf.

Deze invloed van het dialysaat van „pepton" op de pilocarpinewerking is duidelijk te zien in fig. 8. Daar wordt eerst eenige malen achtereen 0,1 mgr. pilocarpine gegeven (*a*, *b*, *c*) en telkens had dat dezelfde uitwerking. Toen werd de darm in plaats van in Tyrode vloeistof alleen, uitgewasschen in Tyrode vloeistof die bevatte een kleine hoeveelheid dialysaat n.l. een hoeveelheid die bij analyse bleek te bevatten 0,125 mgr. stikstof en duidelijk is in fig. 8 te zien dat als gevolg hiervan de daaropvolgende pilocarpinedosis een geringere werking had dan tevoren (*d*). Nadat de pilocarpine 3 minuten had ingewerkt, werd de darm opnieuw uitgewasschen in het vat dat behalve de Tyrode ook dialysaat bevatte, als gevolg daarvan was de nu daaropvolgende pilocarpinewerking nog weer geringer (*e*). Daarop werd niet in de dialysaat bevattende, maar in zuivere Tyrode uitgewasschen en de daaropvolgende pilocarpinedoses hadden ongeveer dezelfde werking (*f*, *g*) als voordat het dialysaat was toegediend.

Wij vestigen bijzonder de aandacht op de omstandigheid, dat in dit geval het dialysaat van pepton Witte een tegengestelde werking heeft aan de pepton zelf en vooral is dit merkwaardig, omdat wij in later te vermelden proeven op den bloedsdruk bij de kat vonden, dat de adrenalinewerking daar door witte pepton en door dialysaat in denzelfden zin wordt beïnvloed.

Nadat op deze wijze de invloed van de pepton Witte op de pilocarpine was onderzocht wilden wij nog dezen invloed op een ander vergift nagaan. Hiervoor kozen wij het choline. Onderzocht werd dus of de werking van choline vermeerderd kon worden door den darm van tevoren te behandelen met pepton Witte. Dit bleek niet het geval te zijn, de cholinewerking was *voor* en *na* de peptontoediening steeds dezelfde, wij moeten er echter op wijzen dat de concentratiewerkingscurve van de choline lang niet zoo stijl verloopt als die van de pilocarpine, wat dus beteekent dat kleine veranderingen in de dosis bij choline lang niet zulk een sterken invloed op de contracties van den darm uitoefenen als dit bij pilocarpine het geval is en het zou dus mogelijk zijn, dat wel de pepton in dit opzicht een geringe werking uitoefent, dat deze werking echter door de genoemde eigenaardigheid van de choline niet tot uiting komt.

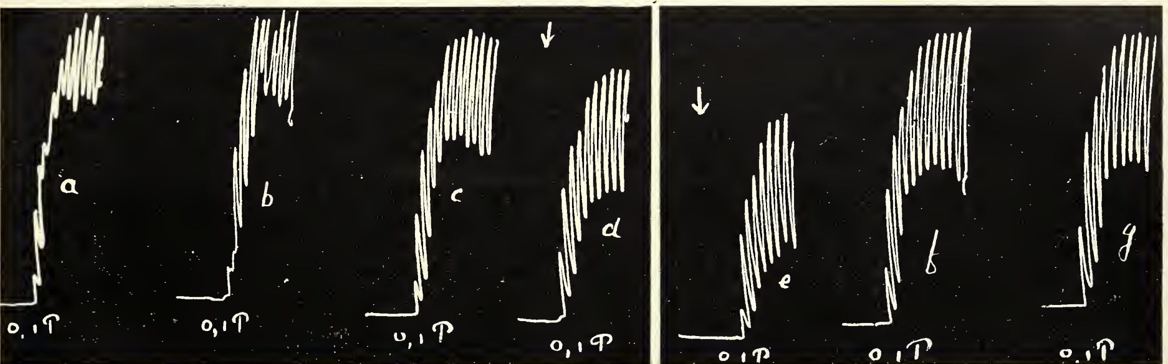


Fig. 8. Invloed van een dialysaat **van** pepton Witte op de pilocarpinewerking, tusschen *c* en *d* en tusschen *d* en *e* is de darm uitgewasschen in Tyrodevloeistof, die dialysaat van pepton Witte bevatte, tusschen *e* en *f* uitwasschen in gewone Tyrode vloeistof.

CONCLUSIES.

In dit onderzoek hebben wij dus aangetoond dat in het serum van verschillende dieren stoffen voorkomen, die in staat zijn de werking van alcaloïden — in dit geval pilocarpine — op den overlevenden darm te versterken, en tevens vonden wij dat cholesterine en cerebron op zichzelf ook deze werking hebben. Bij lecithine was het twijfelachtig, terwijl pepton zeer sterk in dit opzicht werkzaam was en het dialysaat van pepton een negatieve werking had.

Pepton Witte bleek, wanneer het aan een pilocarpine-oplossing werd toegevoegd, in geringe mate de pilocarpinewerking te belemmeren, het bevat dus blijkbaar evenals konijnenserum stoffen die pilocarpine kunnen binden. Cholesterine, lecithine en cerebron hebben deze werking niet.

Utrecht, Januari 1920.

Pharmacologisch instituut der Rijksuniversiteit Utrecht.

Physiologie. — De Heer MAGNUS biedt een mededeeling aan van den Heer W. STORM VAN LEEUWEN en Mej. M. VAN DER MADE: „*Experimenteele beinvloeding van de gevoeligheid van verschillende dieren en overlevende organen voor vergiften*". (2[de] Mededeeling).

(Mede aangeboden door den Heer ZWAARDEMAKER).

In de eerste mededeeling hebben STORM VAN LEEUWEN en C. VAN DEN BROEKE aangetoond, dat in het serum van verschillende dieren stoffen voorkomen, die de werking van een alcaloïd (pilocarpine) op den overlevenden kattedarm bevorderen, en tevens vonden zij dat een zelfde bevorderende werking ook toekomt aan cholesterine, aan cerebron, aan pepton Witte en in bepaalde gevallen aan lecithine. Het kwam ons voor dat het nuttig was om te onderzoeken of bij de inwerking van vergiften op het intacte dier ook de tusschenkomst van dergelijke bevorderende stoffen een rol spelen. Tevens wilden wij nagaan in hoeverrè de aanwezigheid van remmende stoffen op de giftwerking bij het geheele dier van invloed kon zijn. Als eerste object kozen wij de werking van adrenaline op den bloedsdruk bij de kat en het konijn. Wij deden dit omdat, zooals trouwens uit de literatuur reeds bekend is, opeenvolgende adrenaline-injecties bij de kat en het konijn telkens een bloedsdrukstijging van zeer constante grootte geven, zoodat quantitatief onderzoek hier zeer gemakkelijk mogelijk is. Voor wij er toe overgaan de algemeene uitkomsten van dit onderzoek te beschrijven willen wij eerst mededeelen het verloop van een enkele proef, namelijk de eerste proef die wij in deze richting deden.

Wij leggen in het bijzonder den nadruk op deze proef omdat zij in een geheele serie van 50 andere onderzoekingen de eenige was, die een dergelijk verloop had, en omdat zij ons van theoretisch belang scheen te zijn. In de bedoelde proef werd nagegaan de werking van adrenaline op de gedecapiteerde kat. Hierbij bleek dat de kleinste dosis die een duidelijke stijging (van 14 mm. H.g.) gaf bij dit dier, was 0,1 mgr. adrenaline intravenous. Reeds hier zij opgemerkt — wij komen er later op terug — dat dit een buitengewoon groote dosis is voor de minimum werking. Zooals vermeld, deze 0,1 mgr. adrenaline gaf een bloedsdrukstijging van 14 mm. H.g.,

in andere gevallen van 12 mm. H.g., 16 mm. H.g. en één maal zelfs van 28 mm. H.g. (fig. 1*a*).

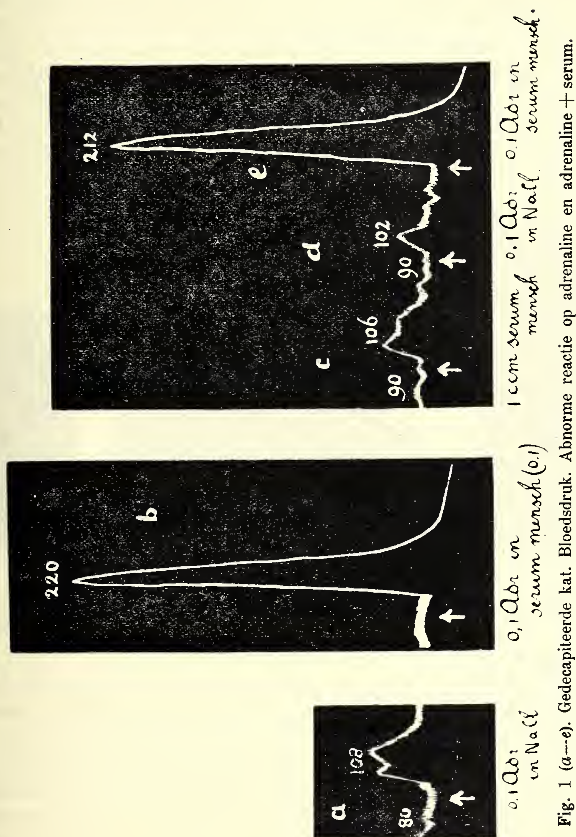


Fig. 1 (*a*—*e*). Gedecapiteerde kat. Bloedsdruk. Abnorme reactie op adrenaline en adrenaline + serum.

Nadat dus gebleken was dat 0.1 mgr. adrenaline — opgelost in 1 cc. physiologisch water — een constante werking had, werd ingespoten opnieuw 0,1 adrenaline van dezelfde stof, maar deze hoeveelheid was van tevoren gemengd met een kleine hoeveelheid (0.1 ccM.) serum van een mensch. Het gevolg was (zie figuur 1*b*) een zeer sterke bloedsdrukstijging, vele malen grooter dan die van

0.1 mgr. adrenaline alleen. Bij volgende injecties werd nu in de eerste plaats gegeven een geheele c.c. serum van den mensch alleen, om aan te toonen dat dat op zichzelf slechts een zeer geringe bloedsdrukverhoogende werking had, (Fig. 1*c*); daarna werd weer gegeven 0.1 adrenaline, opgelost in physiol. water, dat slechts een bloedsdrukstijging van 12 mM. kwik gaf (Fig. 1*d*). Nu volgde opnieuw 0.1 adrenaline met serum van den mensch en opnieuw trad de zeer sterke bloedsdrukverhoogende werking op den voorgrond (Fig. 1*e*). Vervolgens werd geprobeerd 0.05 mgr. adrenaline met serum, ook dat gaf nog een zeer belangrijke bloedsdrukstijging (Fig. 1*f*) en

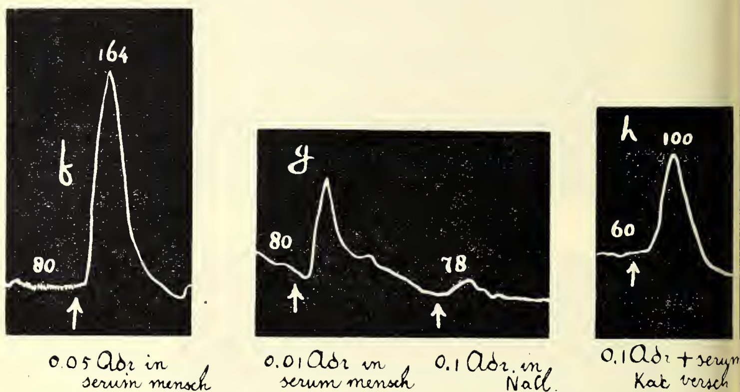


Fig 1 (*f*—*h*). Gedecapiteerde kat, bloedsdruk, abnorme reactie op adrenaline en adrenaline + serum.

eindelijk bleek dat 0.01 mgr. adrenaline plus serum (Fig. 1*g*) een nog grootere bloedsdrukstijging gaf dan 0.1 mgr. adrenaline zonder serum deed. Aangezien in andere gevallen de minimum dosis adrenaline waarop een gedecapiteerde kat reageert tusschen 0.005 en 0.0005 mgr. bedraagt, was door de toevoeging van menschenserum de gevoeligheid voor adrenaline van deze zich abnormaal gedragende kat tot normale waarden teruggebracht. Versch kattenserum had in deze proef een zwakkere werking dan menschenserum (Fig. 1*h*). Reeds uit deze eerste proef was ons dus met groote duidelijkheid gebleken dat ongetwijfeld de mogelijkheid bestaat dat in het serum van den mensch stoffen voorkomen die de werking van adrenaline op de gedecapiteerde kat zeer aanzienlijk versterken. Merkwaardig is nu wel, dat wij in een reeks van 50 andere proeven

nimmer deze zelfde werking hebben verkregen. Wat hiervan de reden is valt zeer moeielijk te zeggen; wij wisten bij het doen van de eerste proef natuurlijk nog niet dat dit een uitzonderingsgeval was, wij hebben dus niet in het bijzonder onze aandacht gewijd aan het vraagstuk, in welk opzicht deze kat van andere kon afwijken, met name is niet nagegaan of het een vrouwelijk dier was eventueel een gecastreerd mannelijk dier en verder is geen nauwkeurig onderzoek van de organen van interne secretie gedaan. Dit blijft dus voorloopig in het duister, genoeg zij te vermelden dat in 50 andere gevallen wij nimmer een dergelijke sterke werking hebben verkregen. Om na te gaan of wellicht deze kat, die de abnorme reactie gaf, een gecastreerd dier was geweest hebben wij bij een kater eerst de gevoeligheid voor adrenaline bepaald (minimum werkzame dosis 0.0005 mgr. adrenaline) daarna het dier gecastreerd en het drie weken later weer onderzocht. De gevoeligheid voor adrenaline was toen nog dezelfde als te voren.

In één opzicht week de kat met de abnorme reactie op menschenserum zeer zeker af van alle andere onderzochte dieren nl. hierin, dat de minimum dosis adrenaline die bij dit dier juist in staat was een duidelijke bloedsdrukstijging te veroorzaken buitengemeen groot was, n.l. bedroeg 0.1 mgr. adrenaline, terwijl bij bijna alle andere onderzochte dieren deze minimum dosis ligt tusschen 0.005 en 0.0005 mgr. adrenaline, dosen dus, die 20 à 200 maal kleiner zijn dan de eerstgenoemde. Hoe het ook zij, uit dit onderzoek was toch in ieder geval gebleken, dat *in principe* de opvatting juist is, dat de invloed die de adrenaline op den bloedsdruk bij het dier zal uitoefenen niet alleen afhankelijk is van de dosis adrenaline en de gevoeligheid van de specifieke organen, maar tevens van de al of niet aanwezigheid van stoffen in het serum van het dier, die de adrenalinewerking beinvloeden, in dit geval bevorderen.

Wij hebben tevens nagegaan of het serum ook stoffen bevat, die de adrenaline-werking kunnen remmen, deze stoffen echter hebben wij tot nu toe niet gevonden.

Zooals vermeld, we hebben behalve in het eene genoemde geval nimmer met een combinatie van serum plus adrenaline een sterkere werking gekregen dan met de adrenaline alleen. Op grond echter van het in de eerste mededeeling vermelde onderzoek over de werking van pilocarpine op den overlevenden darm en over de versterking van deze werking door pepton-Witte, meenden wij, dat het gewenscht zou zijn om ook de werking van pepton in dit opzicht op den bloedsdruk bij de kat te onderzoeken.

De invloed van pepton-Witte zelf op den bloedsdruk bij de kat

en bij het konijn is al lang bekend. Reeds vele malen is in de literatuur aangetoond dat na injecties van vrij groote hoeveelheden pepton, 300 à 500 mgr. per K.G. dier, bij katten en honden een sterke bloedsdrukdaling met eventueel hartsstilstand volgt. Deze werking vonden wij ook bij de grootere dosen pepton terug. Belangrijk echter is dat, naar ons bleek, zeer kleine hoeveelheden pepton n.l. hoeveelheden 10 soms 100 maal kleiner dan die, welke den dood veroorzaken, in staat zijn de adrenalinewerking bij de gedecapiteerde kat te versterken, zooals dit o. a. uit fig. 2 blijken kan. Hier gaf 0,001 mgr. adrenaline in 2 opeenvolgende malen een bloedsdrukstijging respectievelijk van 14 en 16 mM. Hg. (*a*, *b*), na injectie van 0,1 cc. pepton-Witte 1 °/₀ gaf een zelfde hoeveelheid adrenaline een stijging van 18 en 22 mM. kwik (*c*, *d*) en nadat nog eenige malen pepton was ingespoten gaf 0,001 adrenaline een bloedsdrukstijging van 20, 20, 22, 20 en daarna van 30 mM. Hg. (*e*—*k*). Dit is dus wel een geringe maar duidelijke vermeerdering der bloedsdrukstijging en tevens is — en dat is regel in dergelijke gevallen — de daling die bij de eerste dosen adrenaline steeds op de stijging volgde verdwenen. Er moet hier dadelijk op gewezen worden — dit in verband met een later te vermelden omstandigheid — dat in het begin van de proef, toen de adrenaline dus nog een geringere werking had, de uitgangsbloedsdruk was 90 à 84 mM. Hg. terwijl later toen de adrenaline een sterkere werking had, de uitgangsbloedsdruk was 106 à 100 mM. kwik, dus hooger. De vermeerdering der adrenaline-werking door pepton-Witte vonden wij in zes onderzochte gevallen 5 maal. Behalve bij de gedecapiteerde kat hebben wij deze werking van pepton-Witte ook onderzocht bij het genarcotiseerde konijn en bij het gedecerebreerde konijn, in beide gevallen vonden wij wel af en toe een geringe vermeerdering, maar over het geheel genomen was de invloed van de pepton op de adrenalinewerking bij het konijn zeer gering. Natuurlijk is hier alleen sprake van kleine dosen, geeft men groote hoeveelheden pepton dan krijgt men zoowel bij de kat als bij het konijn meestal eerst een stadium, waarin adrenaline *minder* effect heeft dan tevoren, daarna een stadium waarin adrenaline in kleine dosen in het geheel niet meer werkt, en eindelijk krijgt men een toestand waarin de bloedsdruk van het dier, als gevolg van de peptoninjectie daalt en tenslotte hartsstilstand intreedt. Wij hebben behalve deze werking van pepton op de adrenalinebloedsdrukstijging ook den invloed van peptoninspuitingen onderzocht op de werking van choline. Choline heeft, zooals bekend, in kleine dosen een bloedsdrukverlagende werking, in groote dosen heeft het na atoprine-toediening een bloedsdrukverhoogende werking. Wij hebben

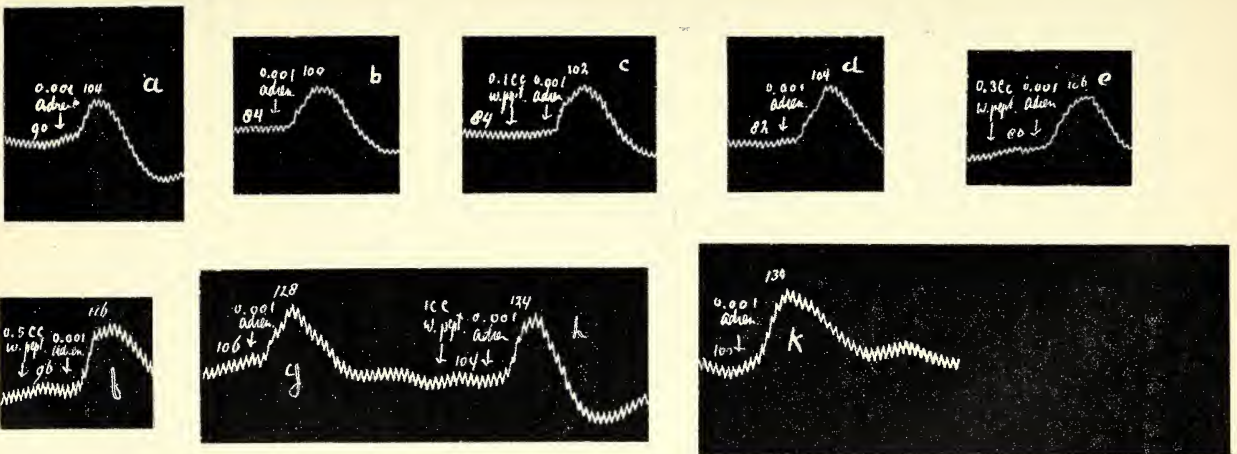


Fig. 2. Gedecapiteerde kat. Bloedsdruk. Invloed van pepton Witte op den bloedsdruk. Stijging door adrenaline.

nagegaan den invloed van pepton op de bloedsdrukverlagende werking van kleine dosen choline bij de kat en bij het konijn, vonden echter geen zeer duidelijke invloed. Het scheen echter, dat na toediening van pepton of van het dialysaat van pepton, de door choline veroorzaakte bloedsdrukdaling geringer werd. Eenmaal kwam inplaats van een daling, een geringe stijging.

Wijl wij nu als meest frappant resultaat de werking van pepton op de adrenalinewerking bij de gedecapiteerde kat beschouwen, hebben wij deze werking als grondslag voor nader onderzoek genomen.

Wij hebben in de eerste plaats nagegaan of deze werking van de pepton-Witte aan alle bestanddeelen van deze stof toekomt, dan wel dat er wellicht uit de pepton bestanddeelen zouden zijn af te scheiden, die deze werking zeer specifiek bezitten. Dit bleek inderdaad het geval te zijn. Wij hebben n.l. pepton Witte in dialyseerhulzen gedialyseerd tegen water en daarna het dialysaat onderzocht, na het van tevoren te hebben ingedampt.

Bij de indamping hebben wij gezorgd dat de temperatuur niet hooger kwam dan 70° à 80°. Werd nu de invloed van dit dialysaat op de adrenalinewerking bij de gedecapiteerde kat onderzocht, dan bleek het een zeer sterk bevorderende werking te hebben, zooals uit fig. 3 blijken kan. Hier gaf een dosis van 0,005 mgr. adrenaline, eenige malen achtereen ingespoten in een vene, een bloedsdrukstijging respectievelijk van 44, van 32, van 44 en van 36 mm. Hg. (fig. 3*a*).

Na injectie van 1 cc. van het dialysaat van pepton dat per cc. ongeveer 1 mgr. stikstof bevatte, gaf inspuiting van een zelfde hoeveelheid adrenaline (0,005 mgr.) een bloedsdrukstijging van 70 mm. Hg. (fig. 3*b*). Een korten tijd daarna gedane injectie gaf weer stijging, die in dezelfde zone viel als voor de dialysaat inspuiting, n.l. 38. (fig. 3*c*). Maar na opnieuw dialysaat te hebben ingespoten gaf de adrenaline een bloedsdrukstijging van 66 mm. Hg. (fig. 3*d*); later daalde het weer tot de oorspronkelijke waarde 38. Wij hebben in totaal 7 proeven op de gedecapiteerde kat de werking van het dialysaat[1]) van pepton op de bloedsdrukverhoogende werking van adrenaline onderzocht en in 6 gevallen hadden wij een positieve uitkomst, slechts in één geval een negatieve.

---

[1]) Het gebruikte dialysaat was vervaardigd door $7^1/_2$ gram pepton Witte gedurende drie dagen tegen water te dialyseeren, de verkregen buitenvloeistof werd ten slotte ingedampt en gebracht op een volume van 300 c.c., er werd zooveel Na Cl. aan toegevoegd tot het gehalte bedroeg 0,9 $^0/_0$. Later is ons gebleken, dat bij deze wijze van werken geen dialysaten van ook maar eenigszins constante werking werden verkregen. Soms zelfs hadden wij dialysaten die geheel onwerkzaam waren. Wat daarvan de reden is, is ons voorloopig nog niet duidelijk.

Wijl gebleken was, dat zooals in de eerste mededeeling is vermeld, pepton op den overlevenden darm een andere werking uitoefent

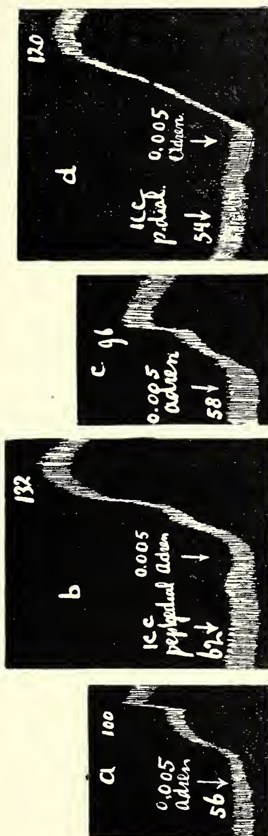


Fig. 3. Gedecapiteerde kat. Bloedsdruk. Invloed van een dialysaat van pepton op de bloeddrukstijging door adrenaline.

dan het dialysaat, meenden wij dat het nuttig was om behalve de werking van het dialysaat ook die van het residu na dialysatie te onderzoeken; hierbij bleek tegen onze verwachting dat het residu in principe dezelfde werking heeft als het dialysaat zelf. Het is natuurlijk moeielijk om van een dergelijke gecompliceerde stof als pepton Witte is, nauwkeurige quantitatieve waarnemingen te doen

maar uit onze proeven is toch wel gebleken dat de versterkende werking op de bloedsdrukstijging van adrenaline vooral toekomt aan het dialysaat[1]) in mindere mate aan het residu en aan de pepton Witte zelf.

Wij hebben in de bovenvermelde onderzoekingen met voordacht gebruik gemaakt van gedecapiteerde en gedecerebreerde dieren om dat daardoor een narcose kon worden vermeden. En er was reden om narcose uit te schakelen op grond van de volgende overwegingen: het is bekend dat de verschijnselen die men krijgt bij den anaphylactischen shoc sterk overeenkomen met die welke na injectie van pepton worden verkregen. Nu is tevens bekend dat de verschijnselen van anaphylactischen shoc verminderen indien men het dier van te voren genarcotiseerd heeft. Dit was voor ons een reden om het werken op genarcotiseerde dieren zooveel mogelijk te vermijden en het schijnt dat wij hierin gelijk hadden want zooals boven reeds opgemerkt is heeft b.v. pepton Witte op de gedecapiteerde kat een duidelijken invloed op de bloedsdrukverhoogende werking van adrenaline en op de genarcotiseerde kat en het genarcotiseerde konijn niet.

Nadat gevonden was dat het dialysaat van pepton een zeer sterke werking heeft op de adrenalinewerking bij de gedecapiteerde kat, was het gewenscht ook deze werking op het konijn en speciaal op het gedecerebreerde konijn te bestudeeren. Hierbij bleek dat inderdaad in een enkel geval de adrenaline werking door het dialysaat wordt bevorderd, maar als regel heeft het deze werking niet. Een verklaring hiervan is niet gemakkelijk te geven, maar er zij op gewezen, dat bij de kat kleine dosen adrenaline meestal een daling van den bloedsdruk geven en dat pepton juist die daling schijnt tegen te werken. Bij het konijn heeft adrenaline die bloedsdrukverlagende werking niet.

Voor hierop verder ingegaan wordt, moet eerst vermeld worden, dat een bevorderende invloed op de adrenalinewerking reeds vroeger voor andere stoffen beschreven is. KRAUS en FRIEDENTHAL[2]) hadden namelijk aangetoond dat de bloedsdrukverhoogende werking van adrenaline wordt versterkt door injectie van thyreoidine-extract, en in eigen onderzoekingen had STORM VAN LEEUWEN dit o. a. kunnen bevestigen.[3])

---

[1]) Zie de noot op bladzijde 710.

[2]) KRAUS und FRIEDENTHAL. Ueber die Wirkung der Schilddrüsenstoffe. Berl. Klin. Wochenschr. 1908. N°. 38.

[3]) W. STORM VAN LEEUWEN. Physiologische waardebepalingen van geneesmiddelen. Diss. 1919.

Fröhlich en Loewi [1]) hadden aangetoond dat bij de kat de adrenalinewerking door voorafgaande cocaine injectie kan worden versterkt terwijl Chiari en Fröhlich [2]) vonden dat stoffen, die kalk neerslaan (oxaalzuur b.v.) eveneens de adrenalinewerking versterken. Kepinow [3]) vond een versterkte adrenalinewerking na injectie van hypophysisextract bij het konijn. Deze laatste waarnemingen werden door Niculescu [4]) door Airila [5]) en door H. Börner [6]) bevestigd. H. Börner meent, dat de invloed van de hypophysine op de adrenalinewerking niet op een sensibiliseering door hypophysine behoeft te berusten maar kan worden verklaard uit de omstandigheid dat de hypophysine bij het konijn — en juist bij dit dier doet zich het verschijnsel voor — een schadelijken invloed heeft op het hart, waardoor de snelheid der bloedcirculatie sterk vermindert, zoodat een in een bepaalden tijd ingespoten hoeveelheid adrenaline door het bloed minder verdund wordt en dus sterker kan inwerken. Bij de kat heeft de hypophysine deze werking op de adrenaline bloedsdrukstijging niet — het hart van dit dier wordt ook niet door hypophysine beschadigd. Het is onwaarschijnlijk dat Börners verklaring ook voor ons geval zou gelden want 1°. heeft pepton de bevorderende werking op de adrenaline in dosen, die vele malen kleiner zijn dan die welke de circulatie bij de kat beinvloeden en treedt — zie o.a. in Fig. 1 — na de pepton injectie zelfs een geleidelijk stijgen van den bloedsdruk op en 2°. heeft pepton zooals in de eerste mededeeling is vermeld ook een bevorderende invloed op de werking van pilocarpine op overlevende organen.

Wij hebben nog een waarneming gedaan die wellicht duidelijk kan maken waarom het dialysaat een invloed op de bloedsdrukverhoogende werking van adrenaline heeft bij de gedecapiteerde kat en niet bij het konijn. Zooals vermeld, vonden wij in een aantal

---

1) A. Froehlich und O. Loewi. Ueber eine Steigerung der Adrenalinempfindlichkeit durch Kokain. Arch. f. exp. Path. und Pharm., Bd. 62, p. 59, 1910.

2) R. Chiari und A. Froehlich. Erregbarkeitsveränderungen des vegetativen Nervensystems durch Kalkentziehung. Arch. f. exp. Path. u. Pharm. Bd. 64, p. 214, 1911.

3) Kepinow. Ueber den Synergismus von Hypophysinextract und Adrenalin. Arch. f. exp. Path. und Pharm., Bd. 67, p. 247, 1912.

4) P. Niculescu. Ueber die Beziehungen der physiologischen Wirkungen von Hypophysenextract, Adrenalin, sowie Mutterkornpräparaten und Imidozalyläthylamin. Zeitsch. f. exp. Path. und Ther. Bd. 15 p. 1 1914.

5) Y. Airila. Zur Kenntnis der Pituitrinwirkung. Skandinavisches Arch. f. Physiologie Bd. 31 p. 331 1914.

6) H. Börner. Ursache der Steigerung der Adrenalinwirkung auf den Kaninchenblutdruck durch Hypophysenextracte. Arch. f. exp. Path. und Pharm. Bd. 79 p. 218. 1915.

onderzoekingen op gedecerebreerde konijnen zoo goed als nooit vermeerdering van de adrenalinewerking door de pepton of het dialysaat ervan, echter in één geval vonden wij een zeer sterke werking van het dialysaat; dit geval is in fig. 4 weergegeven. Hier was de minimum hoeveelheid adrenaline, die een duidelijke stijging van den

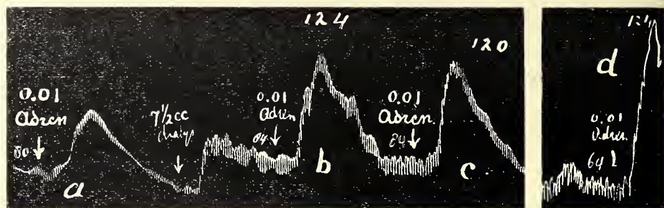


Fig. 4. Gedecerebreerd konijn. Bloedsdruk. Abnorme reactie op adrenaline en op adrenaline + dialysaat van pepton-Witte.

bloedsdruk teweegbracht vrij groot n.l. 0.01 mgr. adrenaline. In twee opeenvolgende gevallen gaf deze hoeveelheid adrenaline een stijging van 16 respectievelijk 22 mm. H.g. (*a*), na injectie van een kleine hoeveelheid peptondialysaat wordt daarna de bloedsdrukverhoogende werking van dezelfde hoeveelheid adrenaline veel grooter nl. 40 en 36 mM. kwik (*b*, *c*). Nadat nog eenige injecties met dialysaat gevolgd waren wordt de bloedsdrukstijging die door 0.01 mgr. adrenaline werd teweeggebracht 60 mM. kwik dus aanzienlijk veel hooger dan te voren het geval was geweest (*d*).

Bij 11 proeven op het gedecerebreerde konijn was dit de eenige maal dat het peptondialysaat een versterkende werking op de adrenaline had en wel merkwaardig is — vooral in verband met de in den aanvang van deze mededeeling beschreven proef op een gedecapiteerde kat (fig. 1) — dat dit éene konijn, waar dus het dialysaat wel een positieven invloed had, veel minder gevoelig was voor adrenaline dan alle andere. De dosis adrenaline, die in staat is by het gedecerebreerde konijn een duidelijke stijging van den bloedsdruk te veroorzaken, varieerde in alle andere proeven tusschen 0.0007 tot 0.005, terwijl in het éene geval, waarin het dialysaat *wel* de vermeerderende werking had de minimum hoeveelheid adrenaline bedroeg 0.01 mgr. dus aanzienlijk hooger. Het komt ons voor dat de reden, dat in de meeste gevallen bij het gedecerebreerde konijn de pepton of het dialysaat daarvan de adrenalinewerking niet versterkt, deze is dat daar de adrenaline door aanwezigheid in het

serum van bepaalde stoffen reeds de maximum werking heeft die het onder die omstandigheden kan ontvouwen (behalve dan in de proef van fig. 4); wij vermoeden dat bij de kat dergelijke stoffen niet of althans in mindere mate aanwezig zijn zoodat daar de pepton als regel den invloed wel kan ontvouwen. Behalve stoffen die een invloed hebben als de pepton in onze proeven moeten er in het serum nog andere voorkomen die eveneens zeer belangrijk zijn en die alleen in de kat van fig. 1 hebben ontbroken, zoodat daar toediening van serum deze buitengewoon groote versterking van de adrenalinewerking veroorzaken kon.

In ieder geval meenen wij dat uit onze proeven is gebleken dat de intensiteit van de werking van adrenaline op den bloedsdruk bij de gedecapiteerde kat niet alleen afhankelijk is van de dosis adrenaline en van de gevoeligheid van het dier maar ook in sterke mate afhankelijk is van de aanwezigheid van bepaalde stoffen in het serum die deze werking kunnen bevorderen. Ontbreken deze stoffen geheel of bijna geheel zooals in fig. 1, dan kan toediening van normaal serum in zeer sterke mate de adrenalinewerking bevorderen. Ontbreken de stoffen slechts gedeeltelijk dan kan een dergelijke vermeerderde adrenalinewerking — maar dan in veel geringere mate — worden verkregen door pepton of sterker door dialysaat. Het schijnt dat als regel bij het konijn zooveel van de bevorderende stoffen aanwezig zijn dat adrenaline reeds een voor die omstandigheden maximale werking uitoefent. In het éene door ons genoemde geval van fig. 4 was dit niet het geval en kon met het dialysaat bij het gedecerebreerde konijn een versterking van de werking worden verkregen. Voor de omstandigheid dat noch het pepton noch het dialysaat bij de *genarcotiseerde* kat diezelfde werking uitoefent die het bij het gedecapiteerde dier wel heeft, kunnen wij voorshands nog geen verklaring geven; alleen kunnen wij wijzen op een analogie dat n.l. de verschijnselen van den anaphylactischen shoc eveneens minder intensief zijn wanneer het dier van tevoren genarcotiseerd is.

Indien onze opvatting, dat de werking van adrenaline op den bloedsdruk bij verschillende dieren afhankelijk is van de aanwezigheid van stoffen in het serum dezer dieren, die de werking kunnen bevorderen, juist is dan moet men verwachten dat indien adrenaline zal inwerken op een dier, waarbij het serum door physiologisch water is vervangen, dat dan de adrenaline een minder sterke werking zou hebben. Wij hebben getracht deze veronderstelling aan het experiment te toetsen.

Tot dat doel hebben wij bij katten z.g. plasmaphaeresis verricht

volgens ABEL [1]). Wij hebben n.l. deze dieren ontbloed en hebben in plaats van het ontnomen bloed Ringersche vloeistof ingespoten, eerst Ringersche vloeistof alleen en daarna Ringersche vloeistof waaraan wij hadden toegevoegd bloedcellen van de kat, die verkregen waren door van te voren eenige katten te ontbloeden en de roode bloedcellen uit te wasschen. Voordat wij de plasmaphaerese bij een dergelijk dier begonnen, hebben wij natuurlijk de gevoeligheid van het dier voor adrenaline bepaald.

De op deze wijze verrichte proeven verliepen als volgt.

Proef 1. Kat 2,6 K.G. vagi doorsneden; aethernarcose. Na injectie van 0,005 mgr. adrenaline daalt de bloedsdruk van 76 op 54 mm. Hg., een volgend maal van 92 op 76 mm. Hg. (Fig. 5 *a* en *b*). Het dier wordt nu zooveel mogelijk ontbloed uit de carotis en tegelijkertijd wordt in de vena femoralis warme Ringersche vloeistof — waaraan later roode bloedcellen van de kat worden toegevoegd — ingespoten, het gelukt daardoor den bloedsdruk op peil te houden (96 mm. Hg.). Injectie van 0,005 mgr. adrenaline heeft nu in het geheel geen effect (5*c*) meer, 0,01 mgr. geeft een geringe stijging.

Proef 2. Kat 1,27 K.G.; aethernarcose. Injectie van 0,005 mgr. adrenaline doet den bloedsdruk stijgen van 110 op 114 mm. Hg. Het dier wordt ontbloed en ingespoten met Tyrode vloeistof + roode bloedcellen. De bloedsdruk daalt. 0,005 mgr. adrenaline geeft nog een stijging van 34 op 44; toevoeging van een kleine hoeveelheid kattenserum of pepton aan de adrenalineoplossing maakt de werking niet sterker. De ontbloeding was in dit geval niet voldoende geweest.

Proef 3. Kat, vagi doorsneden, aethernarcose. Injectie van 0,005 mgr. adrenaline geeft bloedsdrukstijging van 168 op 178 mm. Hg. (Fig. 6*a*) Injectie van adrenaline + $^1/_2$ c.c. serum van een andere kat heeft het zelfde effect. Na ontbloeden en inspuiten van Tyrode vloeistof + roode bloedcellen daalt de bloedsdruk tot 78. Injectie van 0,005 mgr. en van 0,01 mgr. adrenaline heeft geen effect meer op den bloedsdruk (Fig. 6*b*) Na inspuiten van een nieuwe hoeveelheid bloedcellen stijgt de bloedsdruk op 110 mm. Hg. Injectie van 0,01 mgr. adrenaline geen werking, de bloedsdruk daalt langzamerhand spontaan, als ze 62 mm. Hg. bedraagt wordt opnieuw 0,01 mgr. adrenaline gegeven, dit heeft nagenoeg geen werking (Fig. 6*c*). Door inspuiten van roode bloedcellen wordt de bloedsdruk op 150 mm. Hg. gebracht, 0,01 mgr. heeft geen werking (Fig. 6*d*). Een injectie van 0,005 mgr. adrenaline + $^1/_2$ c.c. serum van dezelfde kat heeft geen werking. De bloedsdruk is intusschen gedaald tot 78 mm. Hg., 0,01 mgr. adrenaline heeft geen werking. (Fig. 6*e*) door injectie van 10 c.c. *serum* van een andere kat wordt de bloedsdruk weer op 100 mm. Hg. gebracht, *nu geeft 0,01 mgr. adrenaline een duidelijke bloedsdrukstijging* (Fig. 6*f*). Na een nieuwe injectie van 8 c.c. kattenserum geeft 0,01 mgr. adrenaline nog een duidelijke hoewel geringe stijging.

Proef 4. Kat 3 K.G. vagi doorsneden; aethernarcose. 0,005 mgr. adrenaline doet den bloedsdruk (na een kleine voorafgaande stijging) dalen van 152 op 130 mm. Hg., later van 148 op 132 mm. Hg. Na ontbloeding en inspuiting van Tyrode-vloeistof + roode bloedcellen is de bloedsdruk gedaald tot 78 mm. Hg. 0,005 mgr. adrenaline heeft nu nog slechts een geringe werking (daling van 78 op 74 mm. Hg.), later is de bloedsdruk nog meer gedaald en heeft 0,005 mgr. adrenaline geen

---

[1]) J. ABEL, L. ROWNTREE and B. TURNER. Plasma removal with return of corpuscles. (Plasmaphaeresis) Journal of Pharm. and exp. Ther. Vol. 5 p. 625 1914.

werking meer, evenmin als 0,01 mgr. adrenaline en zelfs 0,02 mgr. adrenaline. Wanneer echter door injectie van roode bloedcellen de bloedsdruk weer op 108

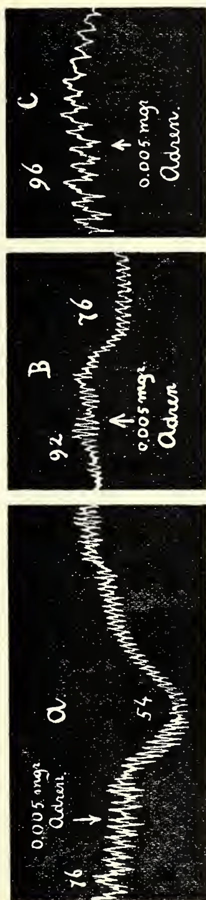


Fig. 5. Genarcotiseerde kat. Bloedsdruk. Plasmaphaeresis. Verminderde werking van adrenaline na onttrekking van plasma.

mm. H.g. is gebracht geeft 0,005 mgr. adrenaline een geringe en 0,02 mgr. adrenaline een sterke bloedsdruksstijging. De verminderde adrenalinewerking na de bloedsontrekking was dus niet alleen afhankelijk van de plasma-onttrekking maar ook van de bloedsdrukdaling, want nadat deze laatste was opgeheven werkte adrenaline beter, hoewel toch nog minder dan bij den aanvang van de proef.

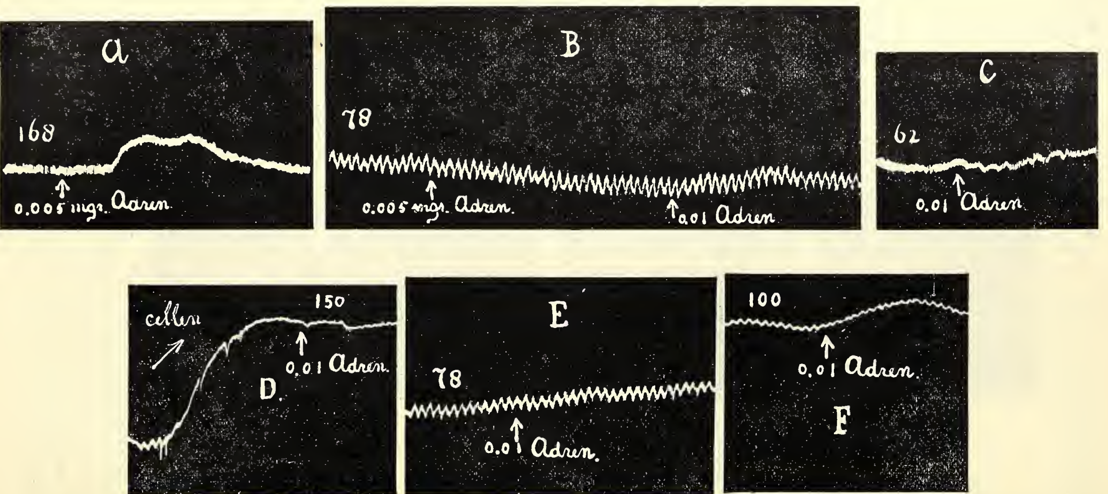


Fig. 6. Genarcotiseerde kat. Bloedsdruk. Plasmaphaeresis. Verminderde werking van adrenaline na onttrekking van plasma.

Deze proeven brengen dus de bevestiging van onze veronderstelling dat in het serum stoffen voorkomen, die de adrenalinewerking bevorderen; wanneer het serum vervangen wordt door Tyrodevloeistof + roode bloedcellen werkt adrenaline minder dan te voren, indien nl. op deze wijze een groote hoeveelheid bloed wordt onttrokken. Deze vermindering van de adrenalinewerking kwam tot uiting, zoowel wanneer de primaire adrenalinewerking een daling was geweest proef 1 en 4) als wanneer deze primaire werking een stijging was. (Proef 3). De vermindering der adrenalinewerking treedt op, onverschillig of door de plasmaphaeresis de bloedsdruk is gedaald of niet. In proef 3 heeft na de plasmaphaeresis 0,01 mgr. adrenaline geen werking hoewel de bloedsdruk 150 mm. Hg. bedraagt, terwijl te voren bij een bloedsdruk van 168 mm. Hg. 0,005 mgr. adrenaline een duidelijke stijging gaf.

Het is noodig om den nadruk te leggen op het feit, dat na onttrekking van plasma de adrenaline minder werkt, *ook als de bloedsdruk hoog is,* omdat kort geleden PEYTON ROUS [1]) en WILSON en BARBIER [2]) hebben aangetoond, dat bij honden en katten adrenaline minder werkzaam wordt, indien door ontbloedingen de bloedsdruk sterk gedaald is. Wij hebben dit zelfde verschijnsel een enkele maal waargenomen o.a. in proef 4. Daar had, terwijl de bloedsdruk 78 mm. Hg. bedroeg, 0,005 mgr. adrenaline geen werking, maar nadat door injectie van roode bloedcellen met Tyrode de bloedsdruk op 108 mm. Hg. was gebracht, gaf 0,005 mgr. adrenaline weer een geringe bloedsdrukstijging. Dit verklaart echter *niet* de geringe adrenalinewerking na bloedonttrekking in onze andere proeven, omdat ook wanneer de bloedsdruk na plasmaphaeresis 150 mm. Hg. bedroeg (proef 3), de adrenaline toch een verminderde werking had. Trouwens om alleen door de aanwezigheid van lagen bloedsdruk een verminderde adrenalinewerking te krijgen moet de bloedsdruk al heel sterk gedaald zijn, in BARBIERS proeven o.a. tot 10 en 15 mm. Hg.

Door het onttrekken van serum en toevoegen van Tyrodevloeistof + roode bloedcellen wordt natuurlijk de viscositeit van het bloed verminderd. Dit zou op zich zelf een reden zijn tot een verminderde adrenalinewerking — volgens het door H. BÖRNER aangegeven mechanisme (zie boven). — Het lijkt ons echter onwaarschijnlijk dat dit in onze proeven het geval is, omdat een zeer aanzienlijke bloedsonttrekking, waardoor na inspuiten met Tyrodevloeistof het bloed zeer sterk aan viscositeit is afgenomen, soms nog geen verminderde adrenalinewerking geeft (Proef 2), terwijl omgekeerd, wanneer een stadium is bereikt waarin de adrenaline niet meer

---

[1]) PEYTON ROUS and G. WILSON. The influence of etheranesthesia of hemorrhage and of plethora from transfusion on the pressor effect of minutes quantities of epinephrine. Journ. of exp. med. 1919, p. 173.

[2]) E. BARBIER. Hemorragie et adrenaline. Soc. de Biol. Tome 82, p. 758, 1919.

werkt 10 cc. serum, die de viscositeit slechts in geringe mate vermeerderen kan, de adrenalinewerking soms verbeteren. Groote veranderingen van viscositeit gaven dus in deze proeven dikwijls geen verandering van adrenalinewerking, terwijl een dergelijke verandering wel optrad in een geval waarbij de viscositeit slechts in geringe mate kon zijn beïnvloed.

Wij meenen dat vooral ook dit laatste geval, waar dus, nadat als gevolg der plasmaphaeresis de adrenaline niet meer werkte, en deze werking terugkeerde na injectie van serum, sterk onze opvatting steunt, dat in het serum stoffen voorkomen, die de adrenalinewerking bevorderen. Het zou zeer wenschelijk zijn meerdere proeven over de werking van adrenaline na plasmaphaeresis te nemen. Door de groote schaarschte aan katten is het ons voorloopig niet mogelijk deze proeven te verrichten. Wij behouden ons voor later deze onderzoekingen uit te breiden waarbij tevens, in verband met de boven aangehaalde onderzoekingen van KRAUS, FRIEDENTHAL, KEPINOW e. a., onze aandacht zal moeten worden besteed aan den invloed die de organen van inwendige secretie uitoefenen op de gevoeligheid van dieren voor adrenaline.

CONCLUSIE.

De werking van adrenaline op den bloedsdruk is niet alleen afhankelijk van de grootte van de dosis, de snelheid van injectie en de gevoeligheid der reageerende organen, maar wordt tevens beïnvloed door de aanwezigheid van stoffen in het bloed van het dier, die deze adrenalinewerking bevorderen.

Enkele dieren hebben blijkbaar een groot tekort aan deze stoffen (de kat van fig. 1) en bij hun kan de gevoeligheid worden vermeerderd door inspuiting van menschen- of katteserum. Andere dieren (de meeste katten) hebben blijkbaar wel een voldoende hoeveelheid bevorderende stoffen, maar die hoeveelheid kan worden vermeerderd door injecties van pepton Witte of een dialysaat daarvan. De meeste konijnen hebben in hun bloed zooveel van deze stoffen dat pepton de reactie op adrenaline niet verbeteren kan. In een enkel geval (Fig. 4) waarin een konijn weinig gevoelig was voor adrenaline kon deze gevoeligheid door pepton worden verhoogd.

Utrecht, Jan. 1920. *Pharmacologisch Instituut der Rijksuniversiteit.*

Physiologie. — De Heer MAGNUS biedt een mededeeling aan van de Heeren A. DE KLEYN en W. STORM VAN LEEUWEN over: „*Vestibulaire oogreflexen.* II. *De genese van den koudwater-nystagmus bij konijnen*".

(Mede aangeboden door den Heer ZWAARDEMAKER).

Voor de verklaring van den koudwaternystagmus beschikken wij voornamelijk over twee theoriën. De theorie van BÁRÁNY berust op het aannemen van endolymphestroomingen in een of meer booggangen door plaatselijke afkoeling van den labyrinthwand. Hierdoor wordt ook de endolymphe daar ter plaatse afgekoeld en zakt daardoor naar het laagst gelegen gedeelte van den booggang. De daardoor ontstane lymphstroom prikkelt dan het zintuigepitheel van de ampulla. Bevindt zich de kop van het dier in zoo'n stand in de ruimte, dat de ampulla hooger gelegen is dan het afgekoelde gedeelte van den booggang, dan zal de stroom ampullofugaal zijn; is het omgekeerde het geval dan ontstaat er een ampullopetale strooming. De nystagmus door deze beide stroomingen opgewekt, is tegengesteld.

BARTELS meent, dat door het uitspuiten van den gehoorgang met koud water eene uitschakeling van het labyrinth zou optreden, zoodat de opgewekte nystagmus overeenkomt met den spontanen nystagmus na eenzijdige labyrinthexstirpatie. Het uitspuiten met warm water zou te vergelijken zijn met prikkelen van den N. vestibularis aan dezelfde zijde.

In een vorige mededeeling uit dit instituut kon worden *aangetoond, dat deze meening van* BARTELS *zeker niet juist is*[1]).

Deze opvatting was overigens reeds door verscheidene andere onderzoekers bestreden. In de eerste plaats werd er op gewezen, dat als de opvatting van BARTELS juist zou zijn, na eenzijdige labyrinthexstirpatie nooit een koudwaternystagmus opgewekt zou kunnen worden van uit het intacte oor. Zeer duidelijk heeft dit HOFER[2])

---

[1]) A. DE KLEIJN u. W. STORM VAN LEEUWEN. Ueber vestibuläre Augenreflexe I. Ueber die Entstehungsursache des kalorischen Nystagmus, nach Versuchen an Katzen und Kaninchen, Graefe's Arch. 5 Bd. 94 316, 1917.

A. DE KLEIJN en W. STORM VAN LEEUWEN Over vestibulaire oogreflexen I Mededeeling. Kon Acad. van Wetensch., Amsterdam. Wis- en Nat. Afd. Versl. Deel XXVI, 381, 1917.

[2]) J. HOFER. Untersuchungen über den calorischen Kaltwassernystagmus. Monatschr. f. Ohrenheilk. 1912. S. 1313.

geformuleerd: „dieses tatsächliche Auftreten eines rotatorischen Nystagmus nach der operierten Seite wäre nach BARTELS' Theorie, wie er ja selbst zugesteht, total unmöglich, weil eben das operierte Labyrinth fehlt und also nicht überwiegen kann über das gesunde, welches durch die kalte Ausspülung gelähmt werden soll; es sollte also nach BARTELS in so einem Fall gar kein Nystagmus auftreten, was aber den klinischen Tatsachen vollständig widerspricht" (S. 1317 und 1318). Dit argument is echter niet steekhoudend. Door de bekende proeven van BECHTEREW[1]) weten wij, dat, wanneer men een labyrinth exstirpeert en na eenige dagen het andere verwijdert, weer een nystagmus optreedt in de richting[2]) van het eerst verwijderde labyrinth. Indien dus de koudwaternystagmus zou berusten op eene uitschakeling van het labyrinth der uitgespoten zijde, zou men ook eenige dagen na eenzijdige labyrinthexstirpatie bij uitspuiten van het intacte oor eenen nystagmus verwachten kunnen naar de geexstirpeerde kant. BARTELS[3]) heeft zelf trouwens reeds op deze verklaring gewezen. Niet duidelijk is echter een ander argument, dat BARTELS[4]) aanvoert tegen de theorie van BÁRÁNY. Bij een konijn, bij welk hij den eenen octavus doorgesneden had, kon door uitspuiten van den gehoorgang van het intacte oor, zoowel met koud als met warm water, slechts een nystagmus naar het intacte oor opgewekt worden. Deze vondst wordt noch door de theorie van BÁRÁNY noch echter door die van BARTELS zelf verklaard. In een groote reeks van experimenten hebben we trouwens deze verhouding nooit aangetroffen[5]). Wat de oorzaak van deze abnormale vondst van BARTELS is geweest, is moeilijk uit te maken. Wel lijkt het beter bij deze soort van proeven liever labyrinthexstirpatie te verrichten, dan den octavus door te snijden, daar laesies van het centrale zenuw-stelsel bij de doorsnijding nooit met zekerheid uit te sluiten zijn.

Een ander sterk argument tegen de theorie van BARTELS o.a. door BÁRÁNY zelf op den voorgrond gebracht, is, dat het gelukte door het opwekken van eenen calorischen nystagmus bij verschillende standen

---

[1]) W. BECHTEREW. Ergebnisse der Durchschneidung des N. acusticus nebst Erörterung der Bedeutung der semizirkulären Kanäle für das Körpergleichgewicht. Pflüg. Arch. Bd. 30. 1883. S. 312.

[2]) Steeds wordt in deze mededeeling met nystagmus naar eene bepaalde richting gemeend een nystagmus met de *snelle* componente naar deze richting.

[3]) M. BARTELS. Ueber die vom Ohrapparat ausgelösten Augenbewegungen (Ophtalmostatik). Klin. Monatsbl. f. Augenh. Jhrg. 50. 1912. S 200.

[4]) Discussion Verh. d. Otol. Gesellsch. Frankfurt. 1911. S. 214.

[5]) Zie o.a. F. QUIX. Ein Fall von translabyrintharisch operiertem Tumor acusticus. Verh. d. Otol. Gesellsch. Hannover 1912. S. 252

van den kop in de ruimte, nu eens nystagmus naar het niet uitgespoten oor, dan weer naar het uitgespoten oor te verkrijgen. Dit is trouwens wel het hoofdargument, dat men telkens in de literatuur kan aantreffen. Toch kan men ook dit niet zonder meer tegen de theorie van Bartels aanvoeren. Wanneer men n.l. den calorischen nystagmus onderzoekt bij verschillende liggingen van den kop in de ruimte, moet men er rekening mede houden, dat bij deze verschillende liggingen tonische reflexen op de oogspieren optreden, de z.g. compensatorische oogstanden, welke den stand van het oog in de orbita veranderen. In de eerste plaats moet dus worden uitgemaakt of ook de spontane nystagmus, die optreedt na eenzijdige labyrinthexstirpatie, wat richting betreft, al of niet wisselt bij verschillende standen van den kop in de ruimte.

Deze proeven zijn, voorzoover ons bekend alleen door Kubo [1]) verricht. Zij mogen hier in het kort besproken worden. Kubo sneed bij zijn proeven één octavus door. Hoe dit geschiedde wordt niet nader aangegeven, evenmin of later door sectie gecontroleerd werd, of deze doorsnijding werkelijk gelukt was. Zooals uit de protokollen blijkt, is dit laatste zeker aan twijfel onderhevig. Zes proeven worden nader medegedeeld, een korte beschrijving moge hier volgen.

Proef 1, 4 en 5 komen niet in aanmerking, daar hierbij de nystagmus niet bij verschillende standen van den kop onderzocht werd.

Proef 2.

Bij deze trad na doorsnijding van den rechter octavus een nystagmus op met de snelle componente naar de geopereerde zijde. De nystagmus na eenzijdige labyrinthexstirpatie slaat echter naar het intacte oor.

Aangegeven wordt alleen: „Diese Bewegungen bleiben unverändert, wenn man die Körperlage des Tieres ändert”.

Proef 3.

Linker acusticus doorgesneden. Daarna *verticale* nystagmusbewegingen. Na een paar uur zuiver horizontale nystagmus met de snelle componente op de geopereerde zijde naar den neus. Deze richting verandert evenmin als vroeger bij den verticalen nystagmus bij verandering van stand van het dier. Inspuiten van koud water in den rechter gehoorgang heeft geen invloed. Nadat de booggangen van het rechter oor vrijgelegd zijn, heet het: „Nach Einspritzen von kaltem Wasser ändert sich die Richtung und es tritt eine ruckweise

---

[1]) Kubo Ino. Ueber die vom N. acusticus ausgelösten Augenbewegungen (besonders bei thermalen Reizungen.) Pflüg. Arch. 114. 1906 s. 143. 167.

Bewegung nach der Nase hin auf der operierten (linken) Seite auf".

Dit was echter ook de richting, die reeds bestond en omgekeerd aan die welke men verwachten kan bij den koudwaternystagmus vanuit het rechteroor. De verticale nystagmus wijst ook op eene niet zuivere doorsnijding.

Proef 6.

Linker acusticus doorgesneden. Eerst verticale, later horizontale nystagmus (links met de snelle componente naar den neus). Rechts spuiten met koud water: Omkeer van den nystagmus. In buikligging rechter oog met snelle componente naar den neus. In andere liggingen dezelfde richting. Hierbij dus bij calorisch onderzoek geen invloed op de richting van den nystagmus door verandering van de ligging van den kop in de ruimte. Dit is zeker abnormaal. Compensatorische oogstanden zijn niet meer duidelijk. Ook dit wijst op een onzuivere proef. Herhaalde applicatie van koud water in het rechteroor geeft rechts eenen nystagmus met de snelle componente naar 't oor. Deze nystagmus wordt niet beinvloed door de ligging van den kop in de ruimte.

Het optreden van een nystagmus naar het uitgespoten oor bij uitspuiten met koud water, is het omgekeerde van wat men normaal waarneemt en ook het omgekeerde van hetgeen bij het eerste spoelen werd waargenomen. Ook het ontbreken van een invloed van den stand van den kop in de ruimte wijst op een onzuivere proef.

Uit de eerste mededeeling is nu gebleken, dat bij katten de spontane nystagmus na eenzijdige labyrinthexstirpatie, bij verschillende standen van den kop in de ruimte, wel is waar van aard en frequentie, maar niet van richting verandert. Daartegenover kon bij het onderzoek van den koudwaternystagmus bij normale dieren en bij dieren na eenzijdige labyrinthexstirpatie groot richtingsverschil van den nystagmus bij verschillende standen van den kop in de ruimte worden aangetoond. Later verrichte proeven bij konijnen toonden aan, dat bij deze in principe hetzelfde gevonden wordt. Geringe richtingsveranderingen van den spontanen nystagmus na eenzijdige labyrinthexstirpatie treden hier echter bij verandering van stand van den kop in de ruimte, wel op, tengevolge van de later te bespreken compensatorische oogstanden, waardoor de insertieplaats der oogspieren in de orbita niet constant blijft. Tevens werden in deze eerste mededeeling ook andere bewijzen aangevoerd, waardoor wel zeker is, dat de opvatting van Bartels over het ontstaan van den calorischen nystagmus niet juist kan zijn.

In deze tweede mededeeling zal nu worden nagegaan of voor de theorie van Bárány, die den calorischen nystagmus aan endolymphe-

stroomingen toeschrijft, nadere gegevens te vinden zijn. Aanwijzingen vindt men in de literatuur genoeg; een uitvoerig experimenteel onderzoek is, voor zoover ons bekend, echter nog niet verricht.

De eerste vraag, die zich voordoet, is wel deze: of bij uitspuiten van den gehoorgang met koud, resp. warm water door het trommelvlies heen een dusdanige afkoeling, resp. verwarming van den labyrinthwand kan optreden, dat endolymphestroomingen mogelijk worden.

Het resultaat van een dusdanig onderzoek met Prof. MAGNUS verricht[1]), werd in GRAEFE's Archiv gepubliceerd, en leidde tot de volgende conclusie:

„Bei Katzen, bei denen die Sympathicusbahnen zum Auge durch das Mittelohr verlaufen, tritt bei Ausspritzen des äusseren Gehörganges mit kaltem Wasser eine Sympathicuslähmung am Auge auf, die sich vor allem im Vortreten der Nickhaut äussert. Sie beruht auf einer Kälteparese der genannten Bahnen. Dadurch ist der Beweis geliefert dass beim Auslösen des kalorischen Nystagmus mit kaltem Wasser die Wand des Mittelohres über dem Labyrinth sich nachweisbar abkühlt."

Thans laten wij de nieuwe waarnemingen over den koudwaternystagmus bij konijnen volgen.

De reden dat wij in deze proeven konijnen en in de vorige proevenreeks voornamelijk katten gebruikt hebben, is de volgende: In de eerste plaats komt bij konijnen bijna geen rotatoire nystagmus voor, waarvan de richting moeielijk is aan te geven. Deze wordt bij katten wel aangetroffen. Hoofdzaak is echter, dat zooals beneden blijken zal, bij dit onderzoek gebruik is gemaakt van een onderzoek der compensatorische oogstanden, die voor het konijn in een onderzoek met v. d. HOEVE[2]) nauwkeurig bepaald en bij de kat niet goed te bepalen zijn.

Techniek der gevolgde methode.

Een konijn werd op een dierplank opgespannen, en de kop van het dier in een Czermaksche kopklem stevig gefixeerd. Om nu de dierplank met het dier in elken gewilden stand in de ruimte te kunnen brengen, was de volgende inrichting aangebracht (zie fig. 1). De dierplank p-q-r-s is in een houten raam P-Q-R-S zoo bevestigd, dat

---

[1]) A. DE KLEIJN und R. MAGNUS. Sympathicuslähmung durch Abkühlung des Mittelohres beim Ausspritzen des Gehörganges der Katze mit kaltem Wasser. Graefe's Archiv Bd. 96. 1918. S. 368.

[2]) J. v. d. HOEVE und A. DE KLEIJN. Tonische Labyrinthreflexe auf die Augen. Pflüg. Arch. Bd. 169. 1917. s. 241.

de plank p-q-r-s om de as U-T kan draaien, terwijl het raam P-Q-R-S weer zoo in een tweede raam A-B-C-D is bevestigd, dat

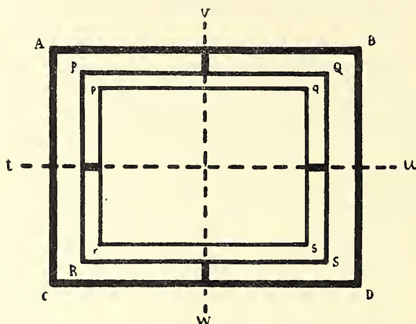


Fig. 1.

P-Q-R-S en tevens p-q-r-s om de as V-W kunnen draaien. Zoowel aan P-Q-R-S als aan A-B-C-D bevindt zich een graadboog zoodat de grootte van de draaiing in elke richting nauwkeurig kan worden afgelezen. Wanneer nu het dier in buikligging op de dierplank opgebonden wordt, veroorzaakt een draaien om de as V-W een draaiing van het dier om zijn bitemporale as. Wordt de plank gedraaid om de as U-T dan draait het dier om zijn occipito-caudale as. Wordt tenslotte de dierplank p-q-r-s eerst om U-T 90° gedraaid zoodat het dier in zijligging komt en wordt vanuit dien stand de dierplank gedraaid om de as V-W dan draait het dier om zijn dorsoventrale as. Door combinatie van draaiingen om de assen U-T en V-W kan het dier in elken gewenschten stand in de ruimte worden gebracht, en tevens kon dan in al die standen de richting van den nystagmus na uitspuiten met koud water worden bepaald. In de volgende uiteenzettingen worden de draaiingen in de verschillende richtingen als volgt aangegeven:

Draaiing I.

Dier in buikligging, mondspleet horizontaal. Draaiing van dier om zijn bi-temporale as. Richting van draaiing: kop naar beneden, staart naar boven.

Draaiing II.

Dier in buikligging, mondspleet horizontaal. Draaiing van dier om zijn occipito-caudale as. Richting van draaiing: uitgespoten oor naar beneden.

Draaiing III.

Dier in zijligging met uitgespoten oor naar beneden, mondspleet verticaal. Richting van draaiing: kop naar beneden, staart naar boven.

In de op deze wijze verrichte proeven werd gedurende elke draaiing van 360° 37 maal de richting van den nystagmus na uitspuiting met koud water bepaald. De eerste waarneming geschiedde steeds in den normaalstand van die draaiing dus b.v. bij draaiing I in stand: dier in buikligging, mondspleet horizontaal. Dan werd, terwijl voortdurend het oor werd uitgespoten, het dier telkens 10° in de aangegeven richting gedraaid en de richting van den nystagmus bepaald. Bij de 37e waarneming was het dier weer in den uitgangsstand terug, en deze waarneming diende dan als controle. Na elke draaiing van 10° moet steeds eenige tijd gewacht worden voor de richting van den nystagmus wordt opgenomen om een eventueel optredenden nystagmus resp. deviatie door het *draaien* zelf, uit te sluiten.

De uitspuiting van den *rechter* gehoorgang gebeurde bij eene valhoogte van 1,5 M., terwijl steeds koudwater van ± 12° C. gebruikt werd. Bij elke ligging in de ruimte werd, nadat het dier zich eenigen tijd in die bepaalde ligging bevond de richting van den nystagmus *geschat* en de richting van de *snelle* componente in een schema ingeteekend. (Zie Fig. 2—4 ongecorrigeerd).

Deze methode levert geen absoluut zuivere gegevens; om de richting zuiver te kunnen bepalen zou men zijn toevlucht kunnen nemen tot kinematographische opnamen en dan uit de verschillende opnamen de richting kunnen bepalen. Dit was echter bij de groote hoeveelheid van bepalingen die noodig waren, practisch niet uitvoerbaar. Dat ook de methode om de richting te schatten van den nystagmus bruikbare resultaten opleverde, zal echter uit het onderstaande blijken.

In de fig. 2—4 heet nu:

→ Richting van de snelle componente van den nystagmus nasaalw.
← ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, temporaalw.
↑ ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, naar boven (tenopzichte van de orbita).
↓ ,, ,, ,, ,, ,, van den nystagmus naar beneden.

Fig. 2—4 ongecorrigeerd geeft het gemiddelde van 5 proeven.

Het is nu echter de vraag, welke invloed op den nystagmus uitgeoefend wordt door de bovengenoemde tonische labyrinthreflexen, die bij verschillende liggingen van den kop in de ruimte, op de oogspieren optreden (compensatorische oogstanden). Op bladz. 246 van bovengenoemd onderzoek met v. d. Hoeve vindt men de gevonden raddraaiingen in een curve aangegeven.

Draaiing I
Ongecorrigeerd

OD

OS

0°
90°
180°
270°

Gecorrigeerd

OD
+

OS
+

0°
90°
180°
270°

Fig. 2.

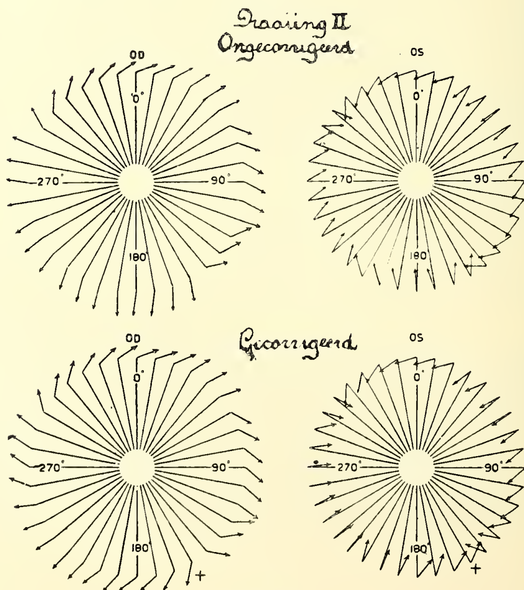
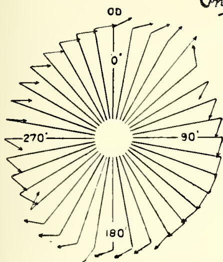


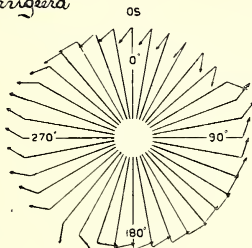
Fig. 3.

Met behulp van deze curve werden nu de gevonden richtingen van den calorischen nystagmus op de volgende wijze gecorrigeerd.

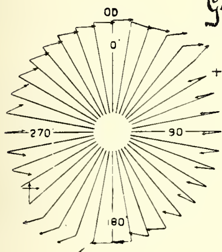
Draaiing III

Ongecorrigeerd





Gecorrigeerd



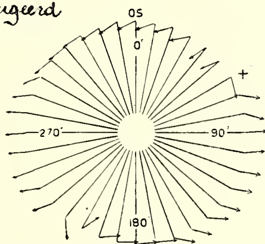


Fig. 4.

Wij nemen aan dat door het uitspuiten met koud water bij normalen stand van den kop een zuiver horizontale nystagmus ontstaat met de snelle componente naar den neus. Brengt men nu den kop van den normaalstand in eenen anderen stand in de ruimte, zoodat er een raddraaiing van de oogen optreedt van b.v. 45° met de bovenste corneapool temporaalwaarts, dan zullen door deze raddraaiing ook de insertiepunten van de oogspieren, in dit geval speciaal van de Mm. internus en externus veranderen en zullen de zelfde contracties en verslappingen van deze beide spieren, die bij den normaalstand een horizontalen nystagmus veroorzaakten, nu een nystagmus veroorzaken van een geheel andere richting n.l. ongeveer 45° naar voor-boven.

Vindt men nu b.v. bij den normaalstand een horizontalen nystagmus en bij eenen anderen stand van den kop in de ruimte, waarbij een raddraaiing optreedt van 45° met de bovenste corneapool tempo-

raalwaarts, een nystagmus van 75° naar voor-boven, dan is de gecorrigeerde richting 75°—45°=30°. *De gecorrigeerde richting is dus die richting van den nystagmus, die men zou vinden, indien de oogen alleen stonden onder den invloed van den labyrinthprikkel tengevolge van het spuiten en er geen compensatorische oogstanden aanwezig waren.*

Fig. 2—4 gecorrigeerd geeft het resultaat van de omwerking van fig. 2—4 ongecorrigeerd.

RESULTATEN.

Bárány, Hofer e.a. hadden zooals boven vermeld al gevonden, dat bij menschen bij verschillenden stand van het hoofd in de ruimte de richting van den nystagmus verandert. Dit resultaat konden wij volkomen bevestigen.

Werd b.v. een konijn eerst in buikligging en daarna hangend met kop naar beneden onderzocht, dan vonden wij een verschil van ± 180° in de richting van den nystagmus.

Oorspronkelijk meenden we, dat wanneer b.v. de nystagmus van het linkeroog, bij uitspuiten van den linker gehoorgang in buikligging naar voor-boven, en bij hangen met kop naar beneden, deze nystagmus naar achter-beneden was gericht, dat dan daartusschen ergens een stand zou kunnen worden gevonden, waarin in het geheel geen nystagmus aanwezig zou zijn. M. a. w. wanneer de nystagmus in buikligging toe te schrijven is aan ampulla-fugalen stroom in den horizontalen booggang en den ystagmus bij hangen met kop naar beneden aan een ampullo-petalen stroom, dat dan een stand aanwezig zou zijn, waarbij geen hoogteverschil tusschen ampullo en dat gedeelte van den booggang, dat bij het uitspuiten afgekoeld wordt, zou bestaan en dus de nystagmus zou ontbreken. Dit nu bleek niet het geval te zijn. Bij dit betoog is trouwens ook geen



Fig. 5.

rekening gehouden met de mogelijkheid van een invloed van het koude water op lymphestroomingen in de verticale booggangen.

Op grond van de theorie van BÁRÁNY, was — in aanmerking nemende, dat hoewel ook de verticale booggangen een rol kunnen spelen toch in ieder geval de horizontale booggang wegens haar anatomische ligging het meest aan den invloed van het koude water is blootgesteld — te verwachten dat, bij overgang van ampullo-fugale tot ampullo-petale strooming in de horizontale booggangen, er een korte zone zou moeten zijn, waarin plotseling bij geringe verandering van den stand van den kop een zeer sterke verandering in de richting van den nystagmus zou optreden. Het kritieke punt, waarbij noch ampullo-fugale, noch ampullo-petale strooming in de horizontale booggang optreden en waar dus alleen stroomingen in de verticale booggangen een rol kunnen spelen wordt beneden uitvoerig besproken.

Wanneer men nu de gecorrigeerde figuren, die het gemiddelde resultaat onzer proeven bij de verschillende draaiingen aantoonen, nagaat, dan vindt men het volgende:

a. Draaiing I. Uitspuiten rechter oor.

Waarneming rechteroog: Bij dier in buikligging is de nystagmus naar voor-boven. Bij 20° (dus kop 20° onder horizontaal vlak) is de richting nog dezelfde, bij 30° begint een geringe verandering, bij 50° is de verandering zeer sterk. Bij 80° verschilt de richting van den nystagmus reeds 135° met den uitgangsstand en bij 100° is de richtingsverandering van den nystagmus van 180° voltooid. Iets dergelijks gebeurt tusschen stand 170° en 270°.

Waarneming linker oog. In principe hetzelfde als rechter oog.

b. Draaiing II. Uitspuiten rechteroor.

Waarneming linker oog: Een scherpe omslag in de richting van den nystagmus vindt hier plaats tusschen 140° en 150°. Terwijl de nystagmus bij 140° naar achter-boven gericht is, is hij bij 150° reeds



Fig. 6.

naar voor-boven. Eveneens vindt men een zeer sterken omslag tusschen 310° en 320°. Bij 310° is de richting naar voor-beneden bij 320° is hij naar beneden.

Waarneming rechter oog: De omslagplaats is hier minder duidelijk aanwezig. Vermoedelijk ligt ook hier de omslag tusschen 140° en 150°, en tusschen 300° en 330°. Dat de curve in dit geval afwijkt van al de andere, is vermoedelijk hierdoor te verklaren, dat bij de proeven, waarvan deze curve het gemiddelde geeft in 2 gevallen van de 5 het geheele verloop zeer onregelmatig was, wat natuurlijk op de gemiddelde curve een grooten invloed moet uitoefenen. Deze onregelmatigheid hadden wij bij het linker oog van deze dieren (waarvan de opname op een anderen dag gedaan werd) niet.

c. Draaiing III. Uitspuiten rechteroor.

Waarneming linker oog: Zeer scherpe omslag wordt gevonden tusschen 50° en 70° en een tweede omslag tusschen 210° en 230°.

Waarneming rechter oog: Zeer scherpe omslag tusschen 40° en 60° en een tweede omslag tusschen 220° en 240°.

Na vaststelling der genoemde feiten werd nu aan een vroeger vervaardigd wasmodel [1]) van de booggangen van een konijn, dat volgens de gegevens van DE BURLET en KOSTER [2]) in den juisten stand ten opzichte van een konijnenschedel geplaatst werd, het kritieke punt voor de verschillende draaiingen bepaald, d. w. z. het punt, waarbij de horizontale booggang zooveel mogelijk horizontaal staat en dus geen of zeer geringe stroomingen in dezen booggang bij uitspuiten van de gehoorgang aanwezig kunnen zijn.

Hierbij werd nu gevonden:

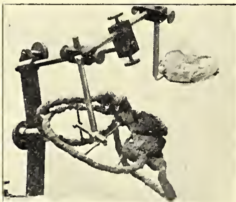




Fig. 7.

[1]) H. M. DE BURLET und A. DE KLEIJN. Ueber den Stand der Otolithenmembranen beim Kaninchen. Pflüg. Arch. Bd. 163. 1916. s. 321.

[2]) H. M. DE BURLET en J. J. J. KOSTER. Zur Bestimmung des Standes der Bogengänge und der acustica im Kaninchenschädel. Arch. f. Anatomie und Physiologie. Anatomische Abteilung. 1916. 59.

Bij dier in buikligging met mondspleet horizontaal (fig. 5) staat de ampullo van den horizontalen booggang hooger dan de booggang zelf en zal dus bij uitspuiten van den gehoorgang met koud water eene ampullo-fugale endolymphstroom optreden.

Bij draaiing I staat de horizontale booggang ongeveer horizontaal bij 40° (fig. 6).

Bij draaiing II staat de horizontale booggang ongeveer horizontaal bij 150° (fig. 7).

Bij draaiing III staat de horizontale booggang ongeveer horizontaal bij 57° (fig. 8).

In de figuur 2—4 gecorrigeerd zijn nu met kruisjes deze punten voor de verschillende draaiingen aangegeven en ziet men met een oogopslag, dat op die *plaatsen waar de horizontale booggang ongeveer horizontaal staat ook juist eene zeer sterke verandering van den nystagmus optreedt.*

Wanneer men in aanmerking neemt de groote individueele variaties in de ligging der booggangen bij verschillende dieren van dezelfde soorten, het feit dat de gegevens van onze proeven berusten op waarnemingen bij 5 verschillende dieren, terwijl zoowel de correctie voor de compensatorische oogstanden als de gegevens van het wasmodel afkomstig zijn elk van een dier, dat niet in deze serie behoorde, dan is er eene opvallende overeenstemming tusschen de waargenomen en de volgens het model te verwachten omslagplaatsen.

Nu wordt echter bij geen van de draaiingen I—III werkelijk een horizontale stand van den horizontalen booggang bereikt. Volgens de onderzoekingen van DE BURLET en KOSTER staat de rechter horizontale booggang ongeveer horizontaal wanneer het dier vanuit de buikligging ongeveer 30° om de bitemporale as met den kop naar beneden en tevens om de fronto-occipetale as ongeveer 7° à 8° met het linker oog naar beneden draait.

Wij onderzochten nu verschillende konijnen in dezen stand, waaruit bleek, dat dan meestal de nystagmus niet geheel verdwenen was



Fig. 8.

en ook door verschillende variaties in de draaiing om de genoemde assen aan te brengen niet geheel tot verdwijning te brengen was. Wel zijn echter in dezen stand de nystagmusslagen steeds zeer klein. Slechts in twee gevallen kon werkelijk bereikt worden, dat de nystagmus volkomen verdween n.l. bij eene draaiing om de bitemporale as van 37° bij het eene en 30° bij het andere konijn een draaiing om de fronto-occipetale as van 5° bij beide dieren.

Hieruit moet dus besloten worden, dat *de horizontale booggang bij de calorische prikkeling de hoofdrol vervult,* dat echter in de meeste gevallen ook de verticale booggangen eene, hoewel dan ook geringe, rol spelen. Deze invloed was in onze proeven echter niet van dien aard, dat eene nauwkeurige analyse ervan uit de curven mogelijk was.

Wil men dit vraagstuk definitief oplossen, dan zou het noodig zijn om bij een en hetzelfde konijn, zoowel den nystagmus bij verschillende standen van den kop in de ruimte, als de compensatorische oogstanden in die verschillende standen te bepalen en tenslotte bij dat dier door microscopisch onderzoek van het labyrinth volgens de methode van DE BURLET en KOSTER den stand van de booggangen nauwkeurig te bepalen.

SAMENVATTING.

1. De theorie van BÁRÁNY over het ontstaan van den koudwaternystagmus vond een steun in de bovengenoemde experimenteele vondsten bij konijnen. De theorie van BARTELS daarentegen blijkt met bovengenoemde vondsten geheel in strijd.

2. Bij het ontstaan van den koudwaternystagmus speelt de afkoeling van den horizontalen booggang de hoofdrol, in de meeste gevallen moet echter ook aan de verticale booggangen eene, hoewel geringe rol, toegeschreven worden.

3. Uit vroegere onderzoekingen van MAGNUS en DE KLEYN bij katten is gebleken dat bij uitspuiten van den gehoorgang met koud water een duidelijke afkoeling van den labyrinthwand is aan te toonen.

4. Bij den koudwaternystagmus bij verschillende standen van den kop in de ruimte, moet met de compensatorische oogstanden worden rekening gehouden.

Physiologie. — De Heer MAGNUS biedt een mededeeling aan van de Heeren L. EERLAND en W. STORM VAN LEEUWEN over: *„Adsorptie van vergiften aan bestanddeelen van het dierlijk lichaam. I. Het bindend vermogen van serum en hersensubstantie voor cocaine".*

(Mede aangeboden door den Heer PEKELHARING).

In een vorige mededeeling[1]) heeft STORM VAN LEEUWEN aangetoond, dat in het serum en in weefsels van konijnen stoffen voorkomen, die in staat zijn pilocarpine onwerkzaam te maken en tevens kon hij aantoonen dat dit onwerkzaam maken niet geschiedt, door destructie van het pilocarpine, maar doordat het pilocarpine physisch gebonden wordt door bepaalde bestanddeelen van het serum, waarvan den aard tot nu toe nog niet kon worden bepaald. Uit quantitatieve onderzoekingen was hem tevens gebleken, dat deze physische binding verloopt volgens dezelfde wetten, die gelden bij de adsorptie van kleurstoffen aan dierlijke kool.

In deze eerste mededeeling heeft STORM VAN LEEUWEN er reeds op gewezen dat de binding van pilocarpine aan konijnenserum niet is een op zich zelf staand feit, maar dat op grond van een aantal in de literatuur beschreven feiten het waarschijnlijk moet worden geacht, dat dergelijke adsorpties van alcaloiden in het dierlijk lichaam veelvuldig voorkomen. Van vele vergiften toch (digitalis, atropine, cocaine, strychnine, enz.) is bekend dat zij door dierlijk weefsel kunnen worden onwerkzaam gemaakt. Dit onwerkzaam maken heeft men als regel opgevat als ontleding van het vergift, wij achten het echter waarschijnlijk dat in vele van die gevallen niet een ontleding maar een physische adsorptie in het spel is. Wij ontkennen geenszins, dat ook in tallooze gevallen langs chemischen weg vergiften in het lichaam worden onwerkzaam gemaakt, maar wij meenen dat vóór dit geschiedt, herhaaldelijk een physische adsorptie zal plaats hebben. Wij achten de vraag of vergiften langs chemischen weg dan wel door adsorptie worden onwerkzaam gemaakt, daarom van zoo groot belang, omdat het eerste verschijnsel *niet* en het tweede *wel* kon verklaren, het groote onderscheid in gevoeligheid van verschillende individuen voor vergiften die *een zeer snel optredende acute vergiftiging* te weeg brengen.

---

[1]) W. STORM VAN LEEUWEN. Sur l'excistence dans le corps des animaux de substances fixant les alcaloides Arch. Neerl. de Physiol. Tome 2 p. 650 1918.

Het volgende voorbeeld moge dit duidelijk maken:

Bekend is dat de gevoeligheid van verschillende menschen tegenover cocaine sterk verschilt. Volgens HATCHER en EGGLESTON[1]) zijn gevallen bekend, waarin 16 mgr. en 20 mgr. subcutaan den dood veroorzaakten en gevallen waar 1,25 gram cocaine subcutaan zonder eenige stoornis verdragen werd. HATCHER en EGGLESTON hebben overtuigend bewezen dat cocaine, novocaine en vele andere locaalanaesthetica na injectie bij een dier zeer snel onwerkzaam worden gemaakt, zij hebben tevens aangetoond dat verschillende weefsels, vooral de lever, deze vergiften langs chemischen weg kunnen ontleden. In principe was dit trouwens bekend, want BIER had reeds vroeger door proeven op konijnen aangetoond dat cocaine, die eenigen tijd met dierlijk weefsel is in aanraking geweest, minder werkzaam is geworden, terwijl SANO[2]) hetzelfde had gevonden van cocaine t.o. van hersen- en ruggemergsubstantie. BIER en SANO meenden dat dit onwerkzaam maken geschiedde door chemische ontleding.

Aan de juistheid van de bewering van HATCHER en EGGLESTON dat de lever in sterke mate cocaine kan ontleden valt niet te twijfelen, maar dit kan nooit zoo snel gaan, dat hierdoor de buitengewoon groote verschillen in gevoeligheid van verschillende menschen kan worden verklaard. Wanneer na injectie van enkele milligrammen cocaine een bepaald persoon na korten tijd (enkele minuten) zware vergiftigingsverschijnselen vertoont, kan de reden hiervan *niet* zijn, dat in zijn lichaam de cocaine niet snel genoeg wordt ontleed, want zoo snel kan dat ook bij normale individuen niet gaan. Trouwens hierop wijzen HATCHER en EGGLESTON zelf ook. Het kwam ons nu voor dat een *mogelijke* verklaring van de abnorme gevoeligheid van sommige personen voor cocaine de volgende zou kunnen zijn. Wanneer cocaine bij een normaal mensch of dier wordt ingespoten zal het gebruikt worden A op die plaatsen (o.a. het centraal en peripheer zenuwstelsel) waar het een werking uitoefent, B op andere plaatsen (o.a. aan vrije in het bloed voorkomende chemoreceptoren). De gevoeligheid van een bepaald individu tegen cocaine zal dan voor een groot deel worden bepaald door de verhouding tusschen de hoeveelheid van de onder A en B genoemde bindingsplaatsen.[3])

[1]) C. EGGLESTON and R. HATCHER. A further contribution to the pharmacology of the local anaesthetics. Journ. Pharm. and exp. Therap. vol. XIII. p 433. 1919.

[2]) TORATA SANO. Ueber die Entgiftung von Strychnin und Kokain durch das Rückenmark. Ein Beitrag zur physiologischen Differenzierung der einzelnen Rückenmarks-abschnitte. Pflügers Arch. Bd. 120; p. 367. 1907.

TORATA SANO. Ueber das entgiftende Vermögen einzelner Gehirnabschnitte gegenüber dem Strychnin. Pflügers. Arch. Bd. 124, p. 369. 1908.

[3]) De onder *A* genoemde bindingsplaatsen kunnen genoemd worden „*dominante* chemoreceptoren", de onder *B* genoemde heeten dan „*secundaire* chemoreceptoren."

Wil men deze hypothese bevestigen, dan moet in de eerste plaats worden nagegaan of de onder B genoemde plaatsen (de secundaire chemoreceptoren dus) inderdaad in het lichaam bestaan. Dit te doen was het doel van deze mededeeling.

Zooals reeds is vermeld: dat cocaine kan worden onwerkzaam gemaakt door dierlijk weefsel was reeds door het onderzoek van Bier, Sano, Hatcher en Eggleston en anderen bekend. Onze taak was, aan te toonen, dat dit onwerkzaam maken geschiedt door physische binding. Hiertoe moest het volgende geschieden:

1. Er moest worden nagegaan de werking van een cocaine oplossing van bekende sterkte op een bepaald orgaan.

2. Er moest worden aangetoond dat de cocaine oplossing na toevoeging van dierlijk weefsel minder werkzaam werd.

3. Er moest worden aangetoond dat in het minder werkzame mengsel de cocaine niet ontleed was, zoodat alle cocaine in werkzamen toestand weer uit het mengsel kon worden geëxtraheerd.

Als criterium voor de cocainewerking werd gebruikt de invloed van cocaine op den nervus Ischiadicus van den kikvorsch en benut werd de door Zorn [1]) aangegeven methode [2]). De methode zij hier in het kort beschreven aan de hand van figuur 1, die aan de mededeeling van Zorn ontleend is.

De zenuw van een spierzenuwpraeparaat wordt geleid door een ebonieten bakje, waarin de cocaine (en andere vloeistoffen) werden gegoten; aan weerskanten van de plaats waar de zenuw met het locaal anaestheticum in aanraking is kunnen electroden aangebracht worden, die met den secundairen klos van een inductorium in verbinding staan. Door middel van een Poolsche wip kan afwisselend de zenuw bij E′ en E″ geprikkeld worden. Eerst wordt bepaald bij welken stand van den secundairen klos (af te lezen bij S) juist nog de spier zoowel vanuit E′ als vanuit E″ kan geprikkeld worden, dan wordt in het bakje de vloeistof met het locaalanaestheticum gebracht en nu wordt nagegaan hoe sterk die oplossing moet zijn opdat na een bepaalden tijd de spier vanuit de electrode E′ niet meer prikkelbaar is. Vanuit E″ moet de spier prikkelbaar blijven als contrôle dat gedurende de proef de prikkelbaarheid van de spier zelf niet verminderd is. Er werd steeds geëxperimenteerd met een gastrocnemius-ischiadicus preparaat van rana esculenta, terwijl er op gelet werd dat de kamertemperatuur constant bleef. We overtuigden ons eerst

1) Zorn. Beiträge zur Pharmacologie der Mischnarcose. II. Zeitschr. f. exp. Path. und Ther. Bd. 12, p. 529 1913.

2) Vergl. W. Storm van Leeuwen. Physiologische waardebepalingen van geneesmiddelen. Wolters, Groningen, 1919.

dat de vloeistoffen waarmee we later het cocaine vermengden op zich zelf indifferent waren tegenover de zenuw. Dit bleek zoowel voor 0,6°/₀ Ringer, voor 0,9 °/₀ Ringer, voor serum als voor een emulsie van hersensubstantie het geval te zijn.

Proef 1. Als vloeistof werd gebruikt:

0,2 cc. hydrochloras cocaine (5 °/₀) + 4 cc. 0,9 °/₀ Ringersche vloeistof, dus een oplossing van ¼ °/₀ cocaine in 0,9 °/₀ Ringer. Hierbij werd gevonden:

Accumulator 2 Volt.

Prikkeling om:	Stand van het inductorium bij prikkeling bij (E')	Controle (E'')	
3.00 uur.	1.96	1.96	
3.02	1.96	1.96	
3.04	1.92	1.96	
3.06	1.92	1.96	
3.08	1.90	1.96	
3.10	1.90	1.96	
3.12	1.88	1.96	
3.14	1.86	1.96	
3.16	1.86	1.96	
3.18	1.86	1.96	
3.20	1.86	1.96	
3.24	1.82	1.96	
3.26	1.82	1.96	
3.28	1.80	1.96	
3.30	1.80	1.96	
3.32	1.78	1.96	
3.34	1.78	1.96	
3.36	1.74	1.96	
3.38	1.64	1.96	
3.40	1.40	1.96	
3.42	1.38	1.96	
3.44	1.34	1.96	
3.46	1.2	1.96	spier nog goed prikkelbaar.)

Bij sterksten stroom geen contractie meer.

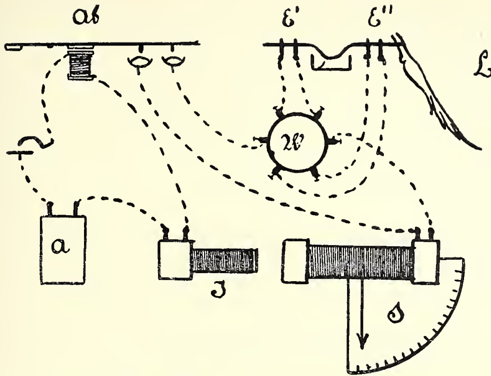


Fig. 1. Toestel volgens ZORN (ontleend aan een mededeeling van ZORN).

Na 48 minuten was dus door inwerking van $^1/_4$ % cocaine oplossing de zenuw onprikkelbaar geworden. Het verloop der proef is in Fig. 2 in curve gebracht.

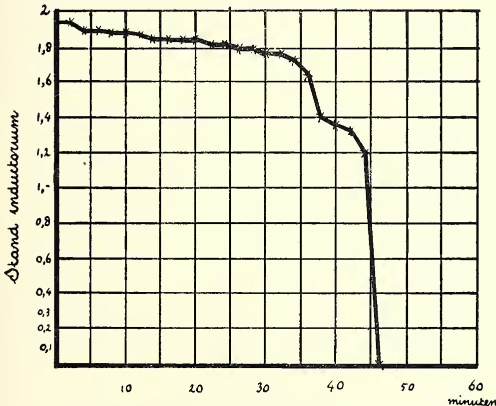


Fig. 2. Inwerking van $^1/_4$ % hydrochloras cocaine op den nervus ischiadicus van een spierzenuwpraeparaat van Rana esculenta.

Abcis: Tijd in minuten.

Ordinaat. Prikkel die noodig is om de spier bij indirecte prikkeling tot contractie te brengen.

Dezelfde proef werd eenige malen herhaald en daarbij werd gevonden:

Proef 2. $^1/_4$ % cocaine oplossing zenuw onprikkelbaar na 43 min.
„ 3. $^1/_4$ % „ „ „ „ „ 42 „
„ 4. $^1/_4$ % „ „ „ „ „ 44 „
„ 5. $^1/_4$ % „ „ „ „ „ 43 „
„ 6. $^1/_4$ % „ „ „ „ „ 42 „
„ 7. $^1/_4$ % „ „ „ „ „ 45 „
„ 8. $^1/_4$ % „ „ „ „ „ 41 „
„ 9. $^1/_4$ % „ „ „ „ „ 42 „
„ 10. $^1/_4$ % „ „ „ „ „ 43 „

Dus is gemiddeld in $^1/_4$ % cocaine oplossing de zenuw onprikkelbaar in **43** minuten.

Hierna werd nagegaan het adsorbeerend vermogen van menschenbloedserum.

Proef 11. Vloeistof bestond uit: 0,1 cc. 5 % cocaine oplossing + 1,9 cc. serum, dus een concentratie van $^1/_4$ % *cocaine in serum.* De spier bleef in dit geval gedurende een uur normaal prikkelbaar zoodat de werking van 5 mgr. cocaine door 2 cc. menschenserum is opgeheven. Het verloop van deze proef is in Fig. 3 in curve gebracht.

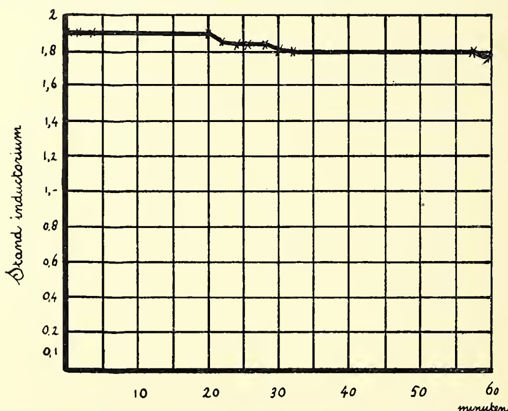


Fig. 3. Inwerking van $^1/_4$ % cocaine in menschenserum op den nervus ischiadicus van een spierzenuwpraeparaat van Rana esculenta.

Vervolgens werd de proef 11 herhaald met hondeserum.

Proef 12. Als vloeistof 0.1 cc. 5% cocaine + 2 cc. hondeserum, dus ca. $^1/_4$ % cocaine in serum: (zie tabel p. 741).

Ook hierbij ziet men duidelijk de remmende werking van het serum.

Een dergelijk resultaat gaf *proef* 13 met katteserum en *proef* 14 met konijneserum. Hierna werd getracht het cocaine van de adsorptie

met het serum weer los te maken. Hiertoe werd gebruikt de vloeistof uit proef 12 en 13, waarbij als volgt werd te werk gegaan.

Na 2 minuten prikkeling.	Stand inductorium (E')	Controle (E'')
4	1.9	1.9
6	1.9	1.9
8	1.9	1.9
10	1.9	1.9
12	1.9	1.9
14	1.9	1.9
16	1.9	1.9
18	1.9	1.9
20	1.9	1.9
22	1.9	1.9
24	1.9	1.9
26	1.9	1.9
28	1.9	1.9
30	1.86	1.9
32	1.86	1.9
34	1.86	1.9
36	1.86	1.9
38	1.86	1.9
40	1.84	1.9
42	1.84	1.9
44	1.82	1.9
46	1.8	1.9
48	1.8	1.9
50	1.8	1.9
52	1.8	1.9
54	1.8	1.9
56	1.8	1.9
58	1.8	1.9
60	1.8	1.9

Bij 14 cc. van de vloeistof (serum + cocaine) werd $1\frac{1}{2}$ maal het volume alcohol 96 °/₀ gevoegd + 2 druppels HCL. Dit werd gecentrifugeerd en gefiltreerd, het filtraat liep troebel door. Het neerslag werd nagewasschen met alcohol en een deel van de alcohol verwijderd door indamping in vacuo. Daarna werd de oplossing zuur gemaakt en 2 maal met aether uitgeschud. Het aether extract werd hierop aangezuurd met $^1/_{10}$ N. HCL om de cocaine in waterige oplossing te krijgen en deze oplossing werd daarna weer geneutraliseerd met bicarbonas natricus. Met deze vloeistof werd de proef herhaald.

Proef 15. Vloeistof is de vloeistof van proef 12 na extractie met alcohol, gehalte aan cocaine volgens berekening $^1/_4$ °/₀.

Prikkeling na:	Stand inductorium (E')	Controle (E'')
2 min.	1.96	1.96
4	1.96	1.96
6	1.9	1.96
8	1.74	1.96
10	1.68	1.96
12	1.68	1.96
14	1.68	1.96
16	1.66	1.96
18	1.6	1.96
20	1.56	1.96
22	1.52	1.96
24	1.5	1.96
26	1.4	1.96
28	1.38	1.96
30	1.32	1.96
32	1.26	1.96
34	1.2	1.96
36	1.18	1.96
38	1.1	1.96
40	(geen contractie meer).	1.96

Dus na 40 minuten was de zenuw anaesthetisch, waaruit blijkt dat inderdaad door de behandeling met zuur en alcohol alle cocaine weer uit de binding met serum was losgemaakt. (Normale waarde voor $^1/_4$ % cocaine is 43 minuten).

Proef 16. Vloeistof is de vloeistof van proef 13 met alcohol en zuur behandeld. Ook hierbij zagen wij dat na 40 minuten de spier niet meer tot contractie was te brengen, zoodat dus deze proef hetzelfde resultaat gaf als proef 15.

In volgende proeven werd met sterkere oplossing van cocaine geëxperimenteerd n.l. $^1/_2$ % cocaine oplossing.

Proef 17. Vloeistof is 0.4 cc. 5 % cocaine + 4 cc. Ringer 0.9 %, dus $^1/_2$ % cocaine hydrochloricum.

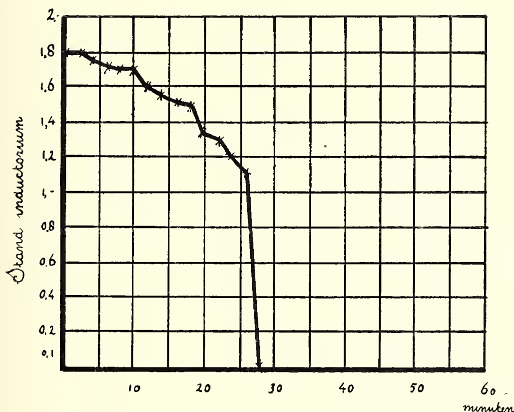


Fig. 4. Inwerking van $^1/_2$ % oplossing van cocaine hydrochloricum in Ringer vloeistof (0.6 %) op den nervus ischiadicus van een spierzenuwpraeparaat van Rana esculenta.

Het resultaat van deze proef is in Fig. 4 in curve gebracht. Na 28 minuten was de zenuw onprikkelbaar, terwijl door prikkeling met electrode E″ bleek, dat de spier zelf goed prikkelbaar gebleven was. Twee andere proeven verliepen op dezelfde wijze.

Proef 18. Vloeistof $^1/_2$ % cocaine; zenuw na 30 minuten onprikkelbaar.

Proef 19. Vloeistof $^1/_2$ % cocaine, zenuw na 30 minuten onprikkelbaar. Gemiddeld dus met $^1/_2$ % cocaine zenuw onprikkelbaar na

29½ minuut. Werd nu serum toegevoegd dan bleek ook hier de adsorbeerende werking weer duidelijk.

Proef 20. 0,4 cc. 5 °/₀ cocaine + 4,5 cc. serum van een konijn is gelijk aan ca. ½ °/₀ cocaine hydrochloricum in serum.

Prikkeling na:	Stand inductorium electrode (*E'*)	Controle (*E''*)
2 min.	1.8	1.8
4	1.8	1.8
6	1.8	1.8
8	1.8	1.8
10	1.8	1.8
12	1.8	1.8
14	1.8	1.8
16	1.8	1.8
⋮	1.8	1.8
42	1.8	1.8
44	1.78	1.8
46	1.78	1.8
48	1.78	1.8
50	1.78	1.8
52	1.78	1.8
54	1.76	1.8
56	1.76	1.8
58	1.76	1.8
60	1.76	1.8

Ook bij proef 20 werd dus een duidelijke remming door serum gevonden, want na een uur was het geleidingsvermogen van de zenuw nog slechts onbelangrijk verminderd.

Deze proef werd herhaald (proef 21) en ook hierbij trad na een uur nog geen anaesthesie van de zenuw op. Vervolgens werd onderzocht de werking van 1 °/₀ cocaine.

Proef 22. Vloeistof: 0,8 cc. 5 °/₀ cocaine oplossing + 4,2 cc. Ringer 0,9 °/₀, is gelijk aan 1 °/₀ cocaine hydrochloricum in Ringersche vloeistof.

Prikkeling na:	Stand inductorium	Controle
2 min.	1.9	1.9
4	1.9	1.9
6	1.88	1.9
8	1.84	1.9
10	1.8	1.9
12	1.7	1.9
14	1.6	1.9
16	1.4	1.9
18	1.3	1.9
20	1.2	1.9
22	(onprikkelbaar)	1.9

Dus na 22 minuten is de zenuw niet meer prikkelbaar.

Proef 23. 1 °/₀ cocaine na 18 minuten onprikkelbaar.

Proef 24. 1 °/₀ cocaine na 22 minuten onprikkelbaar.

Proef 25. 1 °/₀ cocaine na 20 minuten onprikkelbaar.

Gemiddeld is dus na ca. 20 minuten het geleidingsvermogen van de zenuw van prikkels door 1 °/₀ cocaine hydrochloricum opgeheven.

In proef 26 en 27 werd de invloed van serum op de 1 °/₀ cocaine oplossing onderzocht.

Proef 26. Vloeistof: 1 °/₀ cocaine hydrochloricum in konijneserum.

Prikkeling na:	Stand inductorium electrode E'	Controle (E'')
2	1.8	1.8
4	1.8	1.8
6	1.78	1.8
8	1.78	1.8
10	1.74	1.8
12	1.74	1.8
14	1.74	1.8
16	1.72	1.8
18	1.66	1.8

(Vervolg Tabel).

Prikkeling na:	Stand inductorium electrode E'	Controle (E'')
20	1.64	1.8
22	1.6	1.8
24	1.56	1.8
26	1.5	1.8
28	1.46	1.8
30	1.4	1.8
32	1.2	1.8
34	1.16	1.8
36	1.1	1.8
38	—	1.8

Na 38 minuten blijkt de zenuw dus niet prikkelbaar meer. Er is dus een duidelijke remming aanwezig.

Proef 27. Vloeistof: 0,8 cc. 5 °/₀ cocaine oplossing + 4,2 cc. serum van een cavia dus aan 1 °/₀ cocaine hydrochloricum in caviaserum.

Prikkeling na:	Stand inductorium (E')	Controle (E'')
2	1.9	1.9
4	1.9	1.9
6	1.9	1.9
8	1.9	1.9
10	1.9	1.9
12	1.9	1.9
14	1.9	1.9
16	1.8	1.9
18	1.8	1.9
20	1.8	1.9
22	1.76	1.9
24	1.7	1.9

(Vervolg Tabel).

Prikkeling na:	Stand inductorium (E')	Controle (E'')
26	1.6	1.9
28	1.52	1.9
30	1.46	1.9
32	1.4	1.9
34	1.4	1.9
36	1.34	1.9
38	1.26	1.9
40	1.2	1.9
42	1	1.9
44	—	

Ook hier dus een dergelijk resultaat als bij proef 26 n.l. na 44 minuten pas onprikkelbaarheid van de zenuw.

De vloeistof uit proef 27 werd met alcohol en zuur behandeld als in proef 15 en daarna was in *proef* 28 met deze vloeistof (volgens berekening bevattend 1 °/₀) cocaine) de zenuw na 22 minuten niet meer prikkelbaar, waaruit dus bleek, dat (vergelijk de uitkomsten van proef 23, 24 en 25) door extractie met alcohol de cocaine uit de binding was losgemaakt.

Hierna werd overgegaan tot het onderzoek betreffende de vraag of hersensubstantie zich analoog tegenover cocaine gedraagt als het serum. Daartoe werd bij 5 gram konijnehersenen 10 cc. van een 2 °/₀ oplossing cocaine in Ringer 0,6 °/₀ gevoegd en dit bleef 30 minuten bij kamertemperatuur staan, vervolgens werd gecentrifugeerd en werd de bovenstaande vloeistof onderzocht. Als controle werd tevens onderzocht 5 gram hersenen en 10 cc. Ringer zonder cocaine. Deze laatste vloeistof bleek indifferent te zijn ten opzichte van de zenuw.

Proef 29. Vloeistof: 5 gram konijnehersensubstantie en 10 cc. 2 °/₀ cocaine bevat dus 1,33 °/₀ cocaine. (Zie Tabel volgende pagina).

Dus na 50 minuten blijkt de zenuw anaesthetisch te zijn geworden. Daar in de normaalproeven met 1 °/₀ cocaine anaesthesie optreedt na 20 minuten moet hieruit besloten dat ook hersensubstantie de cocaine remt.

Proef 30. Herhaling van proef 29 maar met kattehersenen.

Prikkeling na:	Stand inductorium	Controle
2	1.9	1.9
4	1.9	1.9
6	1.9	1.9
8	1.9	1.9
10	1.9	1.9
12	1.9	1.9
14	1.9	1.9
16	1.8	1.9
18	1.7	1.9
20	1.7	1.9
22	1.7	1.9
24	1.7	1.9
26	1.7	1.9
28	1.7	1.9
30	1.7	1.9
32	1.7	1.9
34	1.7	1.9
36	1.6	1.9
38	1.5	1.9
40	1.5	1.9
42	1.5	1.9
44	1.4	1.9
46	1.26	1.9
48	1.2	1.9
50	—	1.9
52	—	1.9

Prikkeling na:	Stand inductorium	Controle
2	1.8	1.8
4	1.8	1.8
6	1.8	1.8
8	1.8	1.8
10	1.8	1.8
12	1.8	1.8
14	1.8	1.8
16	1.8	1.8
18	1.8	1.8
20	1.8	1.8
22	1.7	1.8
24	1.6	1.8
26	1.5	1.8
28	1.5	1.8
30	1.5	1.8
32	1.4	1.8
34	1.3	1.8
36	1.3	1.8
38	1.3	1.8
40	1.3	1.8
42	1.3	1.8
44	1.3	1.8
46	1.3	1.8
48	1.3	1.8
50	1.3	1.8
52	1.2	1.8
54	1.1	1.8
55	—	1.8

Dus na 55 minuten is de zenuw onprikkelbaar, ook hier dus een binding. Om aan te toonen dat de cocaine niet ontleed is maar physisch gebonden wordt hersensubstantie en cocaine met alcohol en zuur behandeld als in proef 15.

Proef 31. Vloeistof: hersensubstantie + cocaine na behandeling met zoutzuur en alcohol volgens berekening 1 °/₀ cocaine hydrochloricum.

Prikkeling na:	Stand inductorium	Controle
2	1.8	1.8
4	1.8	1.8
6	1.7	1.8
8	1.68	1.8
10	1.6	1.8
12	1.5	1.8
14	1.44	1.8
16	1.4	1.8
18	1.4	1.8
20	1.3	1.8
22	1.1	1.8
24	—	1.8

Hierbij treedt dus de cocainewerking weer op, want de zenuw is onprikkelbaar na 24 minuten. Er is dus door de hersensubstantie geen cocaine ontleed.

Om nu aan te toonen dat uit hersensubstantie na extractie met zoutzuur en alcohol geen stoffen worden uitgetrokken, die op zich zelf een schadelijke werking op de zenuw uitoefenen, zoodat daardoor in proef 31 de cocainewerking zou kunnen zijn versterkt, werd als contrôle *proef* 32 genomen waarbij aan de zenuw werd toegevoegd een vloeistof bereid uit 5 gram kattehersenen en 10 cc. Ringer 0.6 °/₀ en geextraheerd met zoutzuur en alcohol. Deze vloeistof bleek weer indifferent te zijn tegenover de zenuw, daar in een uur de prikkelbaarheid niet was veranderd.

Proef 33. Deze proef is een herhaling van proef 31.

Vloeistof: kattehersensubstantie en cocaineoplossing gelijk aan 1 °/₀ cocaine hydrochloricum.

Na 54 minuten is de zenuw onprikkelbaar, waaruit dus weer blijkt dat de cocaine werking door hersensubstantie geremd wordt.

Proef 34. De vloeistof van proef 33 werd weer behandeld met alcohol en zoutzuur.

Prikkeling na:	Stand inductorium	Controle
2 min.	1.9	1.9
4	1.8	1.9
6	1.7	1.9
8	1.68	1.9
10	1.66	1.9
12	1.64	1.9
14	1.64	1.9
16	1.62	1.9
18	1.6	1.9
20	1.56	1.9
22	1.4	1.9
24	1.2	1.9
26	1.1	1.9
28	—	1.9

Door de extractie is dus de cocaine weer uit zijn binding losgemaakt. Van de op deze wijze verkregen cocaine werd door Dr. Le Heux het smeltpunt bepaald, dit bedroeg 96,6° (ongecor.) wat dus opnieuw bewijst dat door de hersensubstantie de cocaine (ook niet gedeeltelijk) is ontleed, maar alleen een physische binding heeft plaatsgegrepen. (Normaal smeltpunt van cocaine hydrochl. 98°).

Waar nu duidelijk gebleken was, dat hersensubstantie cocaine absorbeeren kan, werd onderzocht of een van de bekende hersenlipoiden namelijk lecithine[1]) deze werking ook kon uitoefenen.

Proef 35. Vloeistof: 1 cc. 5 °/₀ lecithine oplossing + 1½ °/₀ cc. aqua destillata + 2½ °/₀ cc. Ringer (1.2 °/₀) zonder cocaine. Hierbij was na ruim een uur de prikkelbaarheid van de zenuw niet noemenswaard veranderd, waaruit blijkt dat lecithine als zoodanig de zenuw niet beschadigt.

Proef 36. 1 cc. 5 °/₀ lecithine oplossing + ½ cc. aq. dest. + 1cc. 5 °/₀ cocaine + 2½ cc. Ringer (1.2 °/₀) dus 1°/₀ cocaine hydrochloricum in 1 °/₀ lecithine.

---

[1]) Gebruikt werd lecithine van de firma Merck.

Prikkeling na:	Stand inductorium (Ei)	Controle (E'')
2 min.	1.9	1.9
4	1.9	1.9
6	1.9	1.9
8	1.9	1.9
10	1.9	1.9
12	1.9	1.9
14	1.9	1.9
16	1.9	1.9
18	1.9	1.9
20	1.9	1.9
22	1.9	1.9
24	1.9	1.9
26	1.9	1.9
28	1.9	1.9
30	1.9	1.9
32	1.9	1.9
34	1.8	1.9
36	1.72	1.9
38	1.6	1.9
40	1.5	1.9
42	1.3	1.9
44	1.12	1.9
46	—	1.9

Dus na 46 minuten is de zenuw onprikkelbaar.

Proef 36. Vloeistof 3 cc. 2 °/₀ lecithine en 2 cc. Ringer (1.8 °/₀) en 1 cc. cocaine oplossing 5 °/₀ is gelijk aan 0.83 °/₀ cocaine hydrochloricum in een 1 °/₀ lecithine oplossing.

Resultaat: Na 62 min. is de zenuw nog prikkelbaar.

Uit proef 35 en 36 blijkt dus dat 50 mgr. lecithine de werking van 50 mgr. cocaine sterk remmen kan.

Proef 37. Hier werd onderzocht de invloed van een aetherisch extract van gedroogde kattehersenen. Op zich zelf is dit indifferent

ten opzichte van de zenuw, daar deze na 60 minuten nog normaa prikkelbaar is.

Proef 38. Vloeistof: 0.8 cc. 5°/₀ cocaine oplossing en 4,2 cc. extract van gedroogde kattehersenen dus 1 °/₀ cocaine bevattend.

Prikkeling na:	Stand inductrium (E')	Controle (E'')
2 min.	1.8	1.8
4	—	—
⋮	—	—
46	1.8	1.8
48	1.7	1.8
50	1.7	1.8
52	1.68	1.8
54	1.6	1.8
56	1.5	1.8
58	1.42	1.8
60	1.3	1.8
62	1.1	1.8
64	—	1.8

Resultaat: Dit extract heeft een duidelijke remmende werking, daar eerst na 64 minuten de zenuw onprikkelbaar wordt (normaal in 22 minuten).

Proef 39 is een herhaling van proef 38. Na 52 minuten was de zenuw onprikkelbaar geworden (normaal 22 minuten).

CONCLUSIES.

1. Uit onze proeven is gebleken dat de werking van cocaine aanzienlijk kan worden geremd door toevoeging van:

a. het serum van mensch, hond, konijn en cavia;

b. hersensubstantie van konijn en kat;

c. aetherisch extract van gedroogde kattehersenen;

d. lecithine.

De proeven van Bier en van Sano worden hierdoor bevestigd en uitgebreid.

2. Deze remming van de cocainewerking wordt niet veroorzaakt

door een chemische ontleding van het cocaine, maar door een physische binding; want door extractie met zoutzuur en alcohol kan uit een mengsel, dat een verminderde cocainewerking heeft, alle cocaine in werkzamen vorm worden terug verkregen. Het smeltpunt van deze cocaine ligt ook zeer nabij normale waarden.

3. Het serum, de hersensubstantie en de lecithine hebben als zoodanig geen nadeeligen invloed op de kikvorschzenuw, ook niet als deze stoffen — in contrôle proeven — met zoutzuur en alcohol werden geextraheerd.

Physiologie. — De Heer VAN RIJNBERK biedt een mededeeling aan van den Heer J. R. PRAKKEN: „*Over automatische bewegingen van den zoogdierslokdarm*". [1])

(Mede aangeboden door den Heer MAGNUS).

1. *Inleiding.*

Terwijl de automatische bewegingen van maag en darm het onderwerp van uitvoerige studie geweest zijn, is aan de oesophagus in dit verband slechts zeer weinig aandacht gewijd.

BASSLINGER [2]) beschreef bij het konijn automatische bewegingen van de „cardiakuppe" bij de uitgesneden maag; de uitmondingsplaats van de oesophagus maakt rhythmische bewegingen naar boven en beneden. Hierbij zag hij tevens dat het onderste stompje van de oesophagus slingerende en draaiende bewegingen maakte, onafhankelijk van de cardiabewegingen. De blootgelegde maag in situ vertoonde ook de „cardiapuls", vooral duidelijk bij slikken. Daarbij waren dan soms in het onderste deel van de oesophagus kleine snelle pulsaties te zien.

MOSSO [3]) beschreef contracties van de longitudinale en circulaire spiervezels van een uitgesneden stuk oesophagus, opgehangen in een vochtige kamer. Deze bewegingen zag hij zoowel bij den hond als bij de kat. Door bij een hond een kogeltje, aan een ijzerdraad bevestigd, in het onderste deel van den slokdarm te brengen, trachtte hij eventueele peristaltische bewegingen aan te toonen. Hij vond hierbij niets van dien aard, wanneer het dier geen slikbewegingen maakte bleef het kogeltje in rust, meest kon het zonder tegenstand in en uit de maag gebracht worden.

MOSSO kon zoo niet de bewering van MAGENDIE [4]) bevestigen, dat nl. in het onderste deel van de oesophagus plaats heeft „Un mouvement alternatif de contraction et de relâchement qui existe d'une manière continue."

MORITZ SCHIFF [5]) die door een maagfistel een vinger in de oeso-

[1]) Naar proeven verricht in het Physiologische Laboratorium der Universiteit van Amsterdam.

[2]) J. BASSLINGER. „Rhythmische Zusammenziehungen an der Cardia des Kaninchenmagens", Sitzungsber. Kaiserl. Akad. für Wissensch. Wien Bd. 37, 1859.

[3]) A. MOSSO. „Ueber die Bewegungen der Speiseröhre", Untersuchungen MOLESCHOTT, Bd. XI, pag. 327, 1876.

[4]) MAGENDIE. „Précis élémentaire de physiologie", 5e ed. 1838, pag. 282.

[5]) M. SCHIFF. „Leçons sur la physiologie de la digestion". Tome II, pag. 332, 1868.

phagus bracht, beschreef een „constriction continue, se déplaçant alternativement en haut et en bas dans le bout inférieur du canal oesophagien" wat dus op een peristaltische beweging neerkomt.

BOTTAZZI[1]) nam bij de pad een peristaltische beweging van de oesophagus waar, die door prikkelen van de pharynx geremd wordt, en later ook bij de vogels. Nadat hij constateerde dat de oesophagus van de kip langer zijn automatische bewegingen buiten het lichaam behoudt dan eenig ander glad spierweefselpreparaat, werd dit orgaan gebruikt voor de studie van de werking van metaalzouten op glad spierweefsel door BUGLIA en FIENGA, en van de invloed der temperatuur door BUGLIA[2]).

Afgezien van deze gegevens kunnen we a priori, waar we de automatische bewegingen van maag en darm kennen, met eenig recht dergelijke bewegingen ook bij den zoogdierslokdarm verwachten. Immers we vinden ook hier tusschen twee lagen van onwillekeurig spierweefsel de duidelijke voortzetting van de plexus myentericus, waaraan we ons, sinds de onderzoekingen van MAGNUS[3]) bij den darm, de automatische bewegingen gebonden moet denken.

Bij den zoogdierslokdarm moeten we dan echter een anatomische complicatie in het oog houden, een deel der tunica muscularis bestaat hier nl. uit dwarsgestreept spierweefsel. De plaats van overgang van glad in dwarsgestreept spierweefsel voor de verschillende zoogdieren wordt in de anatomische literatuur zeer verschillend opgegeven, het schijnt dat hier, vooral bij de kat, aanzienlijke individueele variaties optreden. Een overzicht van de verschillende meeningen is te vinden bij OPPEL[4]). Gemiddelde opgaven zijn:

dwarsgestr. spierw. komt voor bij de kat in het bovenste $^2/_3$
„ „ „ „ „ het konijn tot bij de cardia
„ „ „ „ „ den hond „ „ „ „
„ „ „ „ „ „ mensch in het bovenste $^1/_3$
van de oesophagus.

---

[1]) FIL. BOTAZZI. „Zwei Beiträge zur Physiologie der glatten Muskeln", Pfl. Arch. Bd. 43, 1906, pag. 136.

Idem. „Nuove recherche sui muscoli lisci". Zeitschr. für Allgem. Physiol. IX. 1909, blz. 368.

[2]) G. BUGLIA. „Untersuch über die optimale Temp. für die Funktion des glatten Muskelgewebes". Zeitschr. f. Biol. Bd. 55, 1911, blz. 377.

[3]) R. MAGNUS. „Versuche am überlebenden Dünndarm von Säugethieren", Pfl. Arch. Bd. 102, 103, 108. 1904—'05.

[4]) OPPEL. „Lehrbuch der vergleichende Mikroscopischen Anatomie der Wirbeltiere". Bd. II, 1897.

2. *Eigen proeven.*

a. Methode.

Gewerkt werd uitsluitend met uitgesneden organen. Stukken van 4—5 cm. lengte werden gebracht in een ebonieten bakje waarin ze aan het eene uiteinde vast bevestigd werden terwijl het andere einde gehaakt werd aan een verticalen hefboom die met een lichten horizontalen schrijver verbonden was die op een langzaam draaiende beroete trommel schreef. Het bakje (zoogen. spiertrog van KEITH—LUCAS) was voorzien van platina electroden en werd uit een thermostaat doorstroomd met verwarmde vloeistof van RINGER. Bovendien mondde er een glazen buisje in uit waardoor voortdurend lucht uit een eenvoudigen glazen gashouder, of zuurstof uit een zuurstofbom, door de vloeistof parelde.

Mijn voornaamste proefdieren waren katten. Naast het dwarsgestreepte spierweefsel is hier over een voldoende uitgestrektheid glad spierweefsel in den slokdarm aanwezig om deze beide soorten te kunnen vergelijken en bovendien is de muscularis vrij dik en krachtig. Bij een tweetal honden die ik onderzocht kreeg ik geen resultaat. De dieren moeten bij voorkeur door verbloeden gedood worden, het blijkt dat langdurige narcose en het afmaken door middel van gas de te beschrijven bewegingen ongunstig beinvloeden.

b. Automatische contracties van het uit glad spierweefsel bestaande onderste stuk.

Wordt een 4—5 cm. lang stuk van den kattenslokdarm vlak boven het diaphragma weggenomen en in de trog bevestigd, dan treden soms dadelijk, meest na 1 of 2 minuten, krachtige contracties op. Zijn de dieren door verbloeden gedood, dan blijven slechts in zeer weinige gevallen deze bewegingen uit.

Als regel beginnen de contracties zeer krachtig en snel (fig. 1). Na dit eerste stadium, dat ongeveer van 5—10 minuten duurt en waarschijnlijk aan den sterken prikkel van uit het lichaam nemen en in den trog brengen is toe te schrijven, volgt, soms na een kort stadium van verminderde werking, een periode van kleinere contracties met vrij lange intervallen, die soms eenige uren aanhoudt. (fig. 4).

De contractiecurven vertoonen een bij verschillende preparaten sterk wisselend aspect, sommige curven zijn zeer onregelmatig, andere vertoonen een opvallende regelmaat. Fig. 1 geeft een regelmatig stuk uit het eerste stadium.

Vaak zijn de contracties duidelijk in groepen gerangschikt, in het optreden dezer groepen is dan gewoonlijk een min of meer duidelijk uitgesproken regelmatigheid te herkennen. (fig. 2).

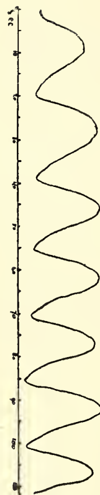


Fig. 1

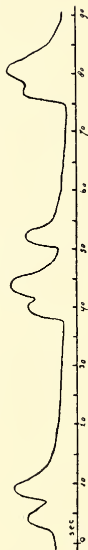


Fig. 2.

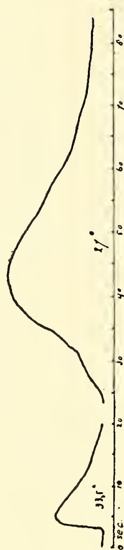


Fig. 3.

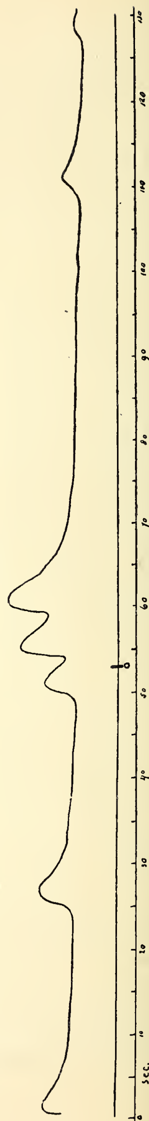


Fig. 4.

Di- en trichrote contractiecurven komen hier veelvuldig voor. (fig. 2). Soms treedt een nog grooter aantal toppen op.

De invloed van de temperatuur is duidelijk, bij afkoeling worden de contracties hooger, langzamer en iets minder frequent. Fig. 3 geeft een contractiecurve bij 33,5°, en daarnaast een van hetzelfde preparaat na afkoeling tot 27°.

Bij een aantal preparaten heb ik de werking van kunstmatige prikkels nagegaan. Hoewel door zijn onregelmatigheid de oesophagus zich slecht leent tot waarnemen van een compensatoire pauze, meen ik dat in regelmatige stukken deze toch wel degelijk optreedt na een extrasystole, hoewel BOTTAZZI [1]) bij zijn experimenten met de oesophagus van de pad zegt dat nooit een compensatoire pauze optreedt. Fig. 4 geeft zulk een extrasystole gevolgd door een compensatoire pauze; de extra prikkel heeft hier een dichrote contractie veroorzaakt zooals die ook onder de spontane contracties vaak voorkomt.

c. *Automatische contracties van de uit dwarsgestreept spierweefsel bestaande deelen.*

Ook de met een uit dwarsgestreept spierweefsel bestaande muscularis voorziene deelen van den kattenslokdarm, vertoonen spontane contracties. Hierbij is echter een duidelijk verschil met de lagere, uit glad spierweefsel bestaande deelen, aanwezig. Terwijl bij deze laatste stukken de werking zeer spoedig begint is dit bij de dwarsgestreepte niet het geval, de contracties beginnen hier eerst 20—30 min. nadat het orgaan in den trog gebracht is. Het eerste stadium van zeer krachtige en snelle bewegingen, dat bij de gladde deelen zoo opvallend is, ontbreekt hier geheel, de contracties volgen elkaar met groote, vrij regelmatige intervallen op. (fig. 5). Dichrote curven

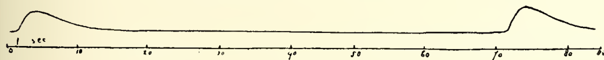


Fig. 5.

komen ook hier voor. Het komt mij voor dat de spontane bewegingen van de dwarsgestreepte deelen minder constant zijn dan die van de gladde, van de 5 dwarsgestreepte stukken die ik onderzocht vond ik de contracties slechts in 2 gevallen. Deze stukken waren terhoogte van de apertura thoracis superior genomen. In een der gevallen waarbij de spontane contracties wel optraden,

[1]) FIL. BOTTAZZI. „Zwei Beiträge zur Physiologie der glatten Muskeln". Pfl. Arch. Bd. 113. 1906.

heb ik voor alle zekerheid, daar voor de grens tusschen glad- en dwarsgestreept spierweefsel bij de kat aanzienlijke individueele variaties schijnen te bestaan, het gebruikte stuk microscopisch onderzocht. Het bleek geheel uit dwarsgestreept spierweefsel te bestaan.

d. *Langzame lengte veranderingen.*

Behalve de beschreven contracties zijn aan de stukken slokdarm nog uiterst langzame veranderingen in lengte waar te nemen. Ook hierbij bestaat een duidelijk verschil tusschen de bovenste dwarsgestreepte en de onderste gladde deelen.

Bij de deelen met een gladde musculatuur verandert langzaam het niveau vanwaar de snelle contracties uitgaan en waartoe ze terugkeeren, en wel daalt het in den regel in het begin om later weer te stijgen. In tegenstelling hiermee heb ik bij de dwarsgestreepte deelen nooit een verlenging waargenomen. Direct na het in de trog brengen begint hier een langzame, zeer regelmatige verkorting zoodat op de beroete trommel een spiraal geschreven wordt. Op deze spiraallijn verheffen zich na 20—30 min. de contracties, zoo deze althans optreden.

e. *Contracties van de circulaire spierlaag.*

Bij de boven beschreven proeven werden steeds de lengte veranderingen van het orgaan geregistreerd, dus voornamelijk de contracties van de longitudinale spierlaag. Intusschen heeft ook de circularis, zooals ook a priori waarschijnlijk is, invloed op de lengte van het orgaan in dien zin dat contractie hier verlenging geeft. In een geval waarbij de scherpe prikkelelectroden sterk op het orgaan gedrukt waren zoodat ze waarschijnlijk door de longitudinalis heen tot op de circularis gedrongen waren, trad bij prikkeling verlenging op. Legt men het pas uitgesneden stuk slokdarm plat op tafel dan ziet men, wanneer het een stuk met een gladde muscularis is, krachtige contracties die door een duidelijk actieve verlenging gevolgd worden welke verlenging gepaard gaat met een dunner worden van het orgaan. Waarschijnlijk hebben we hier te doen met een alterneerende contractie van circularis en longitudinalis. De curven uit het 1° stadium zijn hier ook goed mee in overeenstemming, minder die van de eindstadia. Hier toch is een duidelijke nullijn waarboven zich de contractiecurven verheffen, door samentrekking van de longitudinalis; trad hier alterneerende contractie der beide spierlagen op, dan zouden ook uitslagen onder de nullijn te verwachten zijn, iets wat we niet zien. Misschien is dit te verklaren, doordat de binnengelegen circularis minder goed door de Ringer'sche oplossing doorstroomd wordt, zoodat hier eerder vermoeidheids- en afstervingsverschijnselen optreden. Van de curven

der dwarsgestreepte stukken kan hetzelfde gezegd worden als van de eindstadia van die der stukken met gladde muscularis.

3. *Samenvatting*

1. Overlevende deelen van den kattenslokdarm vertoonen automatische contracties.

2. Bij deze bewegingen bestaat verschil tusschen de deelen met gladde en die met dwarsgestreepte muscularis.

3. Behalve snellere contracties treden ook langzame lengteveranderingen op.

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN biedt, mede namens den Heer A. L. TH. MOESVELD, een mededeeling aan over: *„De metastabiliteit onzer Metaalwereld als gevolg van Allotropie en haar Beteekenis voor Chemie, Physika en Techniek"*. VI.

1. In den aanhef onzer mededeelingen over de *„Metastabiliteit der Elementen en Verbindingen enz."* [1]) werd er op gewezen, dat het aan de enorme vertragingen, die de omzettingen in metalen begeleiden, moet worden toegeschreven, dat die verschijnsels eerst zoo laat zijn ontdekt. Slechts door toepassing van bepaalde kunstgrepen: fijne verdeeling van het te onderzoeken materiaal, benevens het gebruik van een elektrolytoplossing, met welke het metaal in aanraking wordt gebracht, dus geheel op dezelfde wijze als wij indertijd bij onze onderzoekingen over de *Tinpest* zijn te werk gegaan, is het mogelijk geworden, de snelheid dier omzettingen zoodanig te vergrooten, dat de verschijnsels thans binnen een matig tijdsverloop in het laboratorium kunnen worden bestudeerd.

2. Het heeft ons getroffen, dat eenige onderzoekers, die zich ten doel hadden gesteld, de beschreven proeven te herhalen, het meest belangrijke hierbij geheel over het hoofd hebben gezien. Immers, uit de wijze, op welke zij hunne proeven hebben ingericht, blijkt, dat zij meenden, dat de beschreven verschijnsels binnen korten tijd steeds kunnen worden waargenomen, indien men met *kompakte* metaalmassas werkt en *zonder* voorafgaande behandeling met een elektrolyt. Dit bevreemdt te meer, daar er bij het beschrijven van onze onderzoekingen telkens nadrukkelijk op werd gewezen, en door speciale proeven werd toegelicht, dat de bedoelde omzettingen zeer vaak *niet* optreden, wanneer men met *stukken* metaal werkt en dat de voorbehandeling met elektrolytoplossing volstrekt noodzakelijk is, indien men de omzettingen binnen korten tijd wenscht te zien verloopen.

Dat bv. bij het tin de ware stand van zaken zoo lang verborgen is gebleven, moet juist aan de omstandigheid worden toegeschreven, dat die kunstgrepen niet bekend waren.

Op grond van onze ervaringen is het dan ook begrijpelijk, dat

---

[1]) Deze Verslagen **24**, 886 (1915); **24**, 1001, 1374 (1916); **25**, 743 (1917).

BURGESS' en KELLBERG's[1]) pogingen om dunne koperdraden binnen korten tijd te doen omzetten, mislukt zijn.

Evenmin zouden zij er in zijn geslaagd bij de door hen gevolgde wijze van werken aan draden van *wit tin* den overgang in de *grauwe* modifikatie (*Tinpest*) waar te nemen, terwijl men dien vorm toch gemakkelijk in hoeveelheden van kilogrammen kan verkrijgen, indien men den vroeger door ons aangegeven weg volgt, d. w. z. indien men tinvijlsel, in aanraking met een elektrolytoplossing op temperaturen beneden + 18° C. houdt. Deze weg is dan ook door talrijke onderzoekers met goed gevolg ingeslagen.

Waarom van de pijpen van een bepaald kerkorgel, wanneer zij alle, voor zoover men kan nagaan, aan dezelfde uitwendige omstandigheden zijn blootgesteld geweest, sommige tinpest vertoonen, andere niet, kunnen wij naar den tegenwoordigen stand onzer kennis niet verklaren, maar dit feit bewijst ten duidelijkste, dat bij *kompakte* metaalmassa's niet op elk willekeurig oogenblik reproduktie der verschijnsels mag worden gewacht. Dit blijft zelfs van kracht, wanneer die metaalmassa's zich onafgebroken in een temperatuurgebied bevinden, waar zij metastabiel zijn (bij het tin dus beneden + 18° C.) en dus aan de noodzakelijke voorwaarde ter omzetting is voldaan.

3. De fraaie onderzoekingen van P. W. BRIDGMAN over den invloed van druk en temperatuur op den elektrischen weerstand der metalen[2]) zoomede die over den invloed van druk op de thermo-elektromotorische kracht der metalen[3]) geven ons aanleiding tot soortgelijke opmerkingen. Vooropgesteld worde, dat de onderzoekingen van JÄNECKE[4]), door BRIDGMAN genoemd, hier buiten beschouwing kunnen worden gelaten, daar JÄNECKE zelf aan de door hem verkregen resultaten nog slechts *qualitatieve* waarde toekent[5]).

BRIDGMAN stelde metaaldraden (Cd, Pb, Cu, Zn, Bi) aan drukkingen van 1 tot 12000 atm. bloot, waarbij de temperatuur van 0°—100° werd gevarieerd en bepaalde den elektrischen weerstand dier drader onder die omstandigheden. Terecht merkt hij op: "if there are polymorphic transformations, there should be discontinuities in the resistance, and the discontinuity should be at different pressures at different temperatures. No such effects were found".

Overweegt men, dat ook BRIDGMAN met kompakte massa's metaal

[1]) Journ. of the Washington Academy of Sciences **5**, 657 (1915).

[2]) Proc. Americ. Acad. of Arts and Sciences **52**, 573 (1917), Speciaal p. 635 v.v.

[3]) Proc. Americ. Acad. of Arts and Sciences **53**, 269 1918).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 257, 280, 296, 313 (1915).
Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 548 (1916). Speciaal p. 249.

heeft gewerkt, daarbij onder hoogen druk, en voorbehandeling met een elektrolyt (die trouwens hier toch niet met zekerheid resultaat zou hebben gehad) niet had plaats gevonden, dan kon een negatief resultaat op grond onzer ervaringen a priori zeer waarschijnlijk worden geacht. Merkwaardig is, dat BRIDGMAN zich ten opzichte van het tin in geheel denzelfden geest uitlaat, waar hij zegt: "One of the metals examined is certainly known to have a transition in the temperature range 0° to 100°, tin at 20°. *But the transition never starts under ordinary conditions, and one need not expect to find it under pressure,* [1]) en het is hem dan ook niet gelukt de omzetting onder druk te doen verloopen.

Wanneer hij echter bij zijn later onderzoek over de thermo-elektromotorische kracht onder druk [2]) bij het tin afwijkingen vindt, welke naar zijn zeggen "*gave evidence of internal instability*" [1]) brengt hij die in verband met het feit, dat een deel van het onderzochte metaal, zich bij 0°, dus in het metastabiele gebied bevindt. Hier zoude dus, in tegenstelling met hetgeen hij bij zijn onderzoek over den weerstand (zie boven) heeft gezegd, de omzetting in grauw tin wèl ingetreden zijn. Dit is natuurlijk zeer wel mogelijk, maar dan vervalt ook bij de andere door hem onderzochte metalen de reden om uit het uitblijven van diskontinuiteit in de gemeten grootheden tot het niet bestaan van polymorphe omzettingen te besluiten.

Hetgeen voor tin geldt, geldt volgens onze onderzoekingen eveneens voor andere metalen; hadde BRIDGMAN dit overwogen, dan zou hij zijne proeven anders hebben ingericht of, werkende op de door hem beschreven wijze, negatieve resultaten moeten hebben voorzien.

4. Wanneer hij verder [3]) de meening uitspreekt, dat het hier om "very minute effects" (van volume) gaat, ziet hij over het hoofd, dat de volumeveranderingen, welke hier optreden, van geheel dezelfde orde zijn als die in de tallooze andere gevallen, die hij zelf e.a. bij polymorphe omzettingen heeft waargenomen, d. w. z. om volumeveranderingen, welke naar *procenten* tellen.

Bij het tin [4]) is die volumeverandering buitengewoon groot (± 25 % bij totale omzetting), maar bij het koper [5]) zijn bij *gedeeltelijke* omzetting reeds veranderingen door ons waargenomen van 2 %, bij

[1]) Cursiveering van ons. C. en M.

[2]) Proc. Americ. Acad. of Arts and Sciences **53**, 269 (1918).

[3]) Proc. Americ. Acad. of Arts and Sciences **52**, 573 (1917). Speciaal blz. 636.

[4]) Deze Verslagen. Vergad. 24 Juni 1899.

[5]) Deze Verslagen **22**, 627 (1914). Tabel 2.

kadmium[1]) 5 %, bij bismuth[2]) 1 % enz., veranderingen, welke zich met het grootste gemak laten meten, indien men over de noodige apparatuur beschikt.

5. Waar BRIDGMAN ten slotte ter verklaring der door ons bestudeerde omzettingen „the rearrangement of crystalline grains or growth of the larger crystals at the expense of smaller ones" te hulp wil roepen, vergeet hij blijkbaar, evenals ROSENHAIN[3]), dat verschillende omzettingen, in onze onderzoekingen beschreven, *omkeerbaar* zijn, terwijl die, op welke hij doelt, tot de *niet-reversibele* behooren, tot eene geheel andere kategorie dus. Ook de z.g. „*shift of zero*" behoort tot de laatstgenoemde, en wanneer dit verschijnsel mede aanleiding voor ons geweest is bij de metalen naar polymorphe omzettingen te zoeken, is zulks geschied omdat de veranderingen, door MATTHIESSEN en VON BOSE[4]) bij veranderde thermische voorgeschiedenis waargenomen in den elektrischen weerstand van metaaldraden, zoo belangrijk waren (tot 22 %), dat zij door „shift of zero" niet konden worden verklaard.

6. In onze vroegere publikaties werd er nadrukkelijk op gewezen, dat de waarden, die men tot dusverre voor de atoomgewichten der metalen heeft gevonden, door het gelijktijdig aanwezig zijn van polymorphe vormen niet worden veranderd, hetgeen trouwens vanzelf spreekt, daar hier alleen de *massa*, niet de *vorm* der stof een rol speelt.

Desondanks spreekt ROSENHAIN[5]) de meening uit, dat, indien Ag, zooals het bij coulometrische bepalingen wordt verkregen, uit verschillende modifikaties bestaat, de waarde van het elektrochemisch aequivalent van Ag, gelijk het door de uiterst nauwkeurige bepalingen van verschillende auteurs is vastgelegd, foutief zou zijn.

Terecht betwijfelt hij dit laatste, maar daarmede is natuurlijk niet bewezen, dat het metaal niet een mengsel van verschillende modifikaties zou zijn, daar met een bepaald aantal coulombs steeds dezelfde *massa* zilver korrespondeert, onafhankelijk van de modifikatie, in welke het zilver overgaat, wanneer het ion zijn lading heeft verloren.

7. In aansluiting aan het boven medegedeelde schijnt het ons niet overbodig, er nadrukkelijk op te wijzen, dat *negatieve* resultaten bij

---

1) Deze Verslagen **22**, 420 (1913). Tabel 1.
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 419 (1913). Tabel 2.
3) Journ. Institute of Metals **16**, 84 (1916).
4) POGG. Ann. **115**, 353 (1862).
5) Journ. Institute of Metals **16**, 84 (1916). Speciaal blz. 110.

de studie van de metastabiliteit der stof steeds met behoedzaamheid behooren te worden aanvaard. Wie zich gedurende langen tijd daarmede bezighoudt, ervaart, hoe uiterst moeilijk het is, de vaak hardnekkige vertragingsverschijnsels, die hier optreden, te overwinnen. Niet slechts de onderzoekingen over het tin, kadmium, koper, bismuth enz., maar ook onze jongste studies over kadmiumjodide [1]) hebben ons daarvan overtuigd. Slechts door lang voortgezet onderzoek van eene bepaalde stof is het mogelijk de omstandigheden geheel te leeren kennen en te leeren beheerschen, welke deze vertragingen opheffen. Door negatieve resultaten late men zich dan ook niet er toe brengen, zulke studies te spoedig af te breken, resp. tot het niet bestaan van polymorphe modifikaties in een bepaald geval te besluiten.

Utrecht, Januari 1920. VAN 'T HOFF-*Laboratorium*.

---

1) Deze Verslagen 28, 602 (1919).

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt namens Prof. W. H. KEESOM aan: Mededeeling N°. 4 uit het Laboratorium voor Natuurkunde en Physische Scheikunde der Veeartsenijkundige Hoogeschool: N. H. KOLKMEIJER: *„Opmerking over het al of niet bestaan van bindingskringen in diamant."*

(Mede aangeboden door den Heer KUENEN).

§ 1. In een verhandeling van DEBIJE en SCHERRER [1]) wordt nagegaan of het aannemen van het bestaan van „bindingskringen" telkens van 2 elektronen tusschen de koolstof-„ionen" in diamant, in overeenstemming is met de intensiteiten van de op enkele netvlakken teruggekaatste Röntgenstraalbundels, berekend volgens het structuurmodel der BRAGG's.

Reeds geruimen tijd geleden was ik er aan gaan twijfelen, of de conclusie van DEBIJE en SCHERRER, dat de bedoelde bindingskringen in diamant niet zouden bestaan, wel als bindend moest beschouwd worden. Immers DEBIJE en SCHERRER maken bij hunne berekening gebruik van een benaderende voorstelling, waarbij zij de twee elektronen van elken bindingskring in hun gemeenschappelijk zwaartepunt vereenigd denken, en het bleek mij, dat het invoeren van deze benadering een grooten invloed op de verkregen uitkomsten kan hebben.

Er toe overgaande de relatieve intensiteiten der lijnen in het volgens de methode van DEBIJE en SCHERRER opgenomen Röntgenogram te berekenen bij inachtneming van de werkelijke posities der elektronen in de bindingskringen, teneinde uit vergelijking dier berekeningen met de waargenomen intensiteiten antwoord te verkrijgen op de vraag of deze met de aanname van bindingskringen vereenigbaar zijn en zoo ja, den straal dier bindingskringen af te leiden, bleek het mij, dat zonder nadere onderstellingen de conclusie van DEBIJE en SCHERRER wel aanvaard zal moeten worden. Het kwam mij daarbij echter voor, dat de voorhanden waarnemingen aan diamant alleen niet toelaten een zekere conclusie te trekken. Dit zal geen verwondering wekken, als men bedenkt, dat aan de reflectie der Röntgenstralen niet alleen de eventueele bindingskringelektronen, maar ook nog de rondom de kern circuleerende elektronen (misschien zelfs in meerdere of mindere mate de eventueele elektronen in de

[1]) P. DEBIJE en P. SCHERRER, Physik. ZS 19 (1918) p. 476.

kern) medewerken, en verder dat de intensiteiten der door de verschillende vlakken gereflecteerde Röntgen-bundels niet beheerscht worden door den structuurfactor alleen, maar bovendien door den polarisatiefactor, den vlakkenaantalfactor, den temperatuurfactor en den voor dit geval door DEBIJE en SCHERRER berekenden sommeeringsfactor.

Ik besloot daarom mijn eindoordeel op te schorten en eerst de betreffende metingen te verrichten voor andere elementen met diamantstructuur als welke in de eerste plaats Si, Ti en grauw Sn [1]) in aanmerking komen [2]), teneinde aldus wellicht in staat te zijn den invloed der verschillende in aanmerking komende factoren beter te scheiden.

Nu intusschen in het in deze maand verschenen Zittingsverslag COSTER [3]) de quaestie dezer bindingskringen behandelt, meen ik mijne overwegingen en berekeningen, mede wijl zij in enkele belangrijke punten en in de conclusie van die van COSTER afwijken, niet langer te moeten achterhouden, mij voorbehoudende op deze zaak terug te komen, zoodra de genoemde metingen door mij zullen zijn verricht.

§ 2. DEBIJE en SCHERRER baseeren hun afwijzende conclusie in hoofdzaak daarop, dat de lijn (222), die op de foto's ontbreekt, volgens het benaderde model een der sterkste zou moeten zijn. Dit blijkt ook dadelijk uit fig. 1, aangevende de relatieve ligging der vlakken (111) of (222) der kernen met daarin geconcentreerd gedachte binnenste BOHR-kringen (getrokken lijnen) en die der bindingskringen, geconcentreerd in hun middelpunt (gestippelde lijnen), als men ook rekening houdt met de belegging der vlakken.

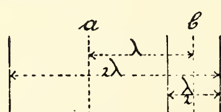


Fig. 1.

Laat men echter de benadering vervallen, dan blijft elk vlak a onveranderd, elk vlak b splitst zich in 6 vlakken, die heen en weer slingeren.

Om te kunnen nagaan, hoe hierdoor de structuurfactor verandert, is het noodig de gelijktijdige standen der elektronenparen van de verschillende kringen na te gaan.

Wil men daarbij rekening houden met de symmetrie van het puntsysteem, waarbij nu bewegende elementen voorkomen, dan zijn hiervoor de symmetrie-elementen „draai-as", „schroefas" en „sym-

[1]) A. J. BIJL en N. H. KOLKMEIJER. Meded. N⁰. 2b. Deze Verslagen 27 (1918) p. 359.

[2]) Zeer terecht merkt COSTER, Zittingsverslag 28 (1919) p. 391 op, dat ook metingen aan Ge van groot belang zijn.

[3]) D. COSTER, l.c.

metrievlak" niet toereikend. Het is dan noodig naast de plaats der deeltjes ook den tijd op te nemen in de beschouwing. Voor bewegende puntsystemen kan men dan als analogon van de schroefas een n-tallige *tijddraai-as* invoeren, waarbij het systeem gelijk aan en gelijkgeplaatst met zichzelf wordt na een momentane draaiing van $\frac{360°}{n}$ in bepaalden zin om die as, gevolgd door het verloop van zekeren tijd. Dergelijke assen en wel drietallige blijkt het boven beschouwde bewegende systeem te kunnen hebben. Het bedoelde tijdsverloop is dan naar gelang van den zin der draaiing van $\frac{360°}{n}$ $\frac{2}{3}$ of $-\frac{2}{3}$ omloopstijd der elektronen.

Voor de configuratie der elektronen in de bindingskringen blijft dan slechts de volgende mogelijkheid over:

1°. Van een kern uit gezien is de omloopsrichting der vier omringende kringen dezelfde; 2°. Breng een vlak door twee der verbindingslijnen van een kern met de vier omringende kernen. Passeert een elektron van den kring om één dier lijnen dit vlak, dan passeert ook een elektron van den kring om de andere lijn dit vlak en wel in tegengestelde richting. In evenwijdige kringen loopen de elektronen dan geheel in dezelfde fase, in niet evenwijdige staan de fasen in eenvoudig verband met elkaar.

Voert men dan bij de beschouwing der tijdruimtesymmetrie als analogon van een symmetrievlak en -centrum in een *omkeersymmetrievlak*, resp. *-centrum*, d.w.z. een vlak (centrum), waarin een momentane spiegeling van het puntsysteem plaats heeft, gepaard aan een op een bepaald tijdstip plaats hebbenden omkeer van alle snelheden [1]), dan heeft het boven beschouwde systeem ook drie viertallige omkeerdraaispiegelassen en zes omkeersymmetrievlakken.

§ 3. Gemakkelijk kan men dan aantoonen, dat de straal der bindingskringen wel zoo te kiezen zou zijn dat de structuurfactor voor het vlak (222) op elk oogenblik bijna 0 is en niet maximaal, zooals D. en SCH. bij hun benadering verkregen.

In fig. 2 stellen a en de getrokken lijnen hetzelfde voor als in fig. 1. De kern Q is omringd door 4 kernen, waarvan P er een is,

[1]) Dat dit analoog is aan de vlak- en centrumspiegelingsoperatie, waarbij resp. een of drie coördinaten van teeken veranderen, terwijl de tijd daarbij niet veranderend gedacht zou moeten worden, blijkt, als men het omkeeren van alle snelheden beschouwt als het „in teeken omkeeren van den tijd op zeker oogenblik" of wel het „spiegelen van den tijd in een bepaald tijdstip". Hiermee staat ook in verband het aannemen van een bepaalden draaiings-zin bij een tijddraai-as.

R een andere en S en T niet geteekend zijn. Laat QS en QT om PQ wentelen tot ze samenvallen met QR. Daardoor vallen ook de bindingskringen om QR, QS en QT samen. De boven aangeduide fasenbetrekking is nu zoo, dat in die samenvallende kringen de elektronenparen een regelmatigen zeshoek vormen. De plaatsen der vlakken b' en b'' waarin de vlakken b van fig. 1 gesplitst worden, zijn door de genoemde wenteling niet veranderd. In fig. 2 is de fase zoo gekozen, dat die 6 vlakken twee aan twee samenvallen tot de drie vlakken b' en b'', waarvan de constructie wel geen nadere aanduiding behoeft. De zeshoek $p\,q\,r\,s\,t\,u$ staat eigenlijk loodrecht midden op QR, is dus geteekend naar beneden verschoven en om een middellijn loodrecht op QR op het vlak van teekening neergeslagen; zeshoek $A\,B\,C\,D\,E\,F$ is de projectie van den eerst besproken zeshoek op een vlak loodrecht op het vlak van teekening door PQ, om PQ neergeslagen op dit laatste.

Kiest men nu den straal der kringen zoo, dat b'' halverwege a en b' komt, dan zal de structuurfactor van (222) in de geteekende fase 0 worden. Uit de constructie blijkt, dat men den straal moet kiezen $\frac{1}{\sqrt{6}}$ of $\frac{1}{2{,}45}$ maal den afstand van twee kernen. Het blijkt, dat ook in andere fasen de waarde van dien factor dan klein blijft, vooral bij een iets grooter gekozen straal. Hierdoor zou het aan (222) ontleende bezwaar van D. en Sch. tegen de bindingskringen vervallen, gelijk ook door Coster bij eenigszins andere onderstellingen is aangetoond.

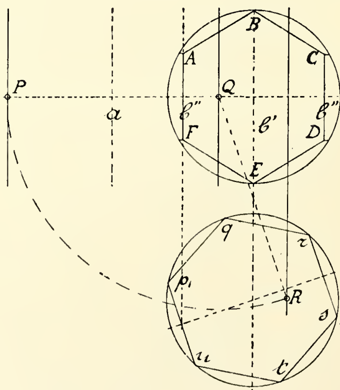


Fig. 2.

§ 4. Voor de berekening der intensiteiten der andere gereflecteerde bundels ben ik aldus te werk gegaan.

In aanmerking nemende de kleinheid van den waarschijnlijk voor elk elektron eenkwantigen overgebleven binnensten kring van 2 elektronen in vergelijking met de misschien wel voor elk elektron tweekwantige bindingskringen, nam ik voor de berekening der intensiteiten der andere lijnen aan, dat de straal van dien eersten kring gelijk nul mocht genomen worden, dat die kring dan echter een verzwakkingsfactor, analoog aan dien van D. en Sch.[1]) gaf en dat voor kern + ring ook een temperatuurfactor moest aangebracht worden. Alles werd samengevat in den buigingsfactor $A\,(<2)$ voor kern + ring. Evenzoo omvat de factor $B\,(<1)$, geldend voor elk der bindingskringelektronen, ook den temperatuur-factor dier elektronen.

Op tijdstip t is dan, met vervanging van $\dfrac{8\pi r}{\sqrt{6}}$ door v, $^1/_8$ van den structuurfactor voor ongemengde tripletten:

$$\tfrac{1}{8}S = \frac{A}{2} + \frac{A}{2}\,e^{\frac{\pi i}{2}(h_1+h_2+h_3)} +$$

$$+ Be^{\frac{\pi i}{4}(h_1+h_2+h_3)}\Big\{\cos\tfrac{1}{2}v\left[h_1\cos\omega t + h_2\cos\left(\omega t + \frac{2\pi}{3}\right) + h_3\cos\left(\omega t + \frac{4\pi}{3}\right)\right] +$$

$$+ e^{\frac{\pi i}{2}(h_2+h_3)}\cos\tfrac{1}{2}v\left[h_1\cos\omega t - h_2\cos\left(\omega t + \frac{2\pi}{3}\right) - h_3\cos\left(\omega t + \frac{4\pi}{3}\right)\right] +$$

$$+ e^{\frac{\pi i}{2}(h_3+h_1)}\cos\tfrac{1}{2}v\left[-h_1\cos\omega t + h_2\cos\left(\omega t + \frac{2\pi}{3}\right) - h_3\cos\left(\omega t + \frac{4\pi}{3}\right)\right] +$$

$$+ e^{\frac{\pi i}{2}(h_1+h_2)}\cos\tfrac{1}{2}v\left[-h_1\cos\omega t - h_2\cos\left(\omega t + \frac{2\pi}{3}\right) + h_3\cos\left(\omega t + \frac{4\pi}{3}\right)\right]\Big\}.$$

In deze uitdrukking kan men de ongemengde indices-tripletten substitueeren der lijnen, die op een foto van D. en Sch. te zien waren, het moduluskwadraat opmaken, dit na vermenigvuldiging met dt over een omloop integreeren en deelen door $\dfrac{2\pi}{\omega}$. Men verkrijgt zoo een maat voor de intensiteiten der lijnen. Door de bij de kwadrateering verkregen kwadraten en producten van cosinussen om te zetten in een som van cosinussen werden de volgende uit-

[1]) P. Debije en P. Scherrer, l.c.

drukkingen gevonden, terwijl verder naar behooren $\frac{\overline{|S_{002}|^2}}{64}$ en $\frac{\overline{|S_{024}|^2}}{64}$ de waarde 0 kregen.

$$\frac{\overline{|S_{111}|^2}}{64}=\tfrac{1}{2}A^2-AB\sqrt{2}+\tfrac{5}{2}B^2+\frac{3B^2}{2}J_0(2v)+3B^2J_0(v\sqrt{3})+(3AB\sqrt{2}-3B^2)J_0(v)$$

$$\frac{\overline{|S_{022}|^2}}{64}=A^2+4B^2+2B^2J_0(v\sqrt{12})-6B^2J_0(2v)+4ABJ_0(v\sqrt{3})-4ABJ_0(v)$$

$$\frac{\overline{|S_{113}|^2}}{64}=\tfrac{1}{2}A^2+2B_2+\frac{B^2}{2}J_0(4v)+2B^2J_0(v\sqrt{13})+B^2J_0(v\sqrt{12})+2B^2J_0(v\sqrt{7})+$$
$$+(AB\sqrt{2}+\tfrac{1}{2}B^2)J_0(2v)+(B^2-2AB\sqrt{2})J_0(v\sqrt{3})-(AB\sqrt{2}+B^2)J_0(v)$$

$$\frac{\overline{|S_{004}|^2}}{64}=A^2+8B^2+8B^2J_0(4v)-8ABJ_0(2v)$$

$$\frac{\overline{|S_{133}|^2}}{64}=\tfrac{1}{2}A^2+2B^2+B^2J_0(v\sqrt{28})+B^2J_0(v\sqrt{27})+\frac{B^2}{2}J_0(4v)-2B^2J_0(v\sqrt{13})-$$
$$-B^2J_0(3v)+(2AB\sqrt{2}+2B^2)J_0(v\sqrt{7})+\left(\frac{B^2}{2}-AB\sqrt{2}\right)J_0(2v)+AB\sqrt{2}J_0(v)$$

$$\frac{\overline{|S_{222}|^2}}{64}=\tfrac{5}{2}B^2+\tfrac{3}{2}B^3J_0(4v)+3B^2J_0(v\sqrt{12})+9B^2J_0(2v)$$

waarin $J_0(x)$ voorstelt de functie van BESSEL van de orde 0.

Door beproeving vond ik, dat $\frac{\overline{|S_{222}|^2}}{64}$ klein is, als v in de buurt is van 1.63 of r ongeveer $\frac{1}{2{,}72}$ maal de afstand der kernen (vgl. de uitkomst uit fig. 2 verkregen). Deze waarde is van de orde van grootte van die, welke beantwoorden zou aan een voor elk elektron tweekantigen kring nl. $\frac{1}{1{,}94}$ maal de afstand der kernen. Nemen wij aan, dat de kring juist tweekwantig is, dan worden de bovenstaande uitdrukkingen:

$$\frac{\overline{|S_{111}|^2}}{64}=\tfrac{1}{2}A^2-1{,}16\,AB+0{,}67\,B^2$$

$$\frac{\overline{|S_{022}|^2}}{64}=A^2-1{,}84\,AB+6{,}18\,B^2$$

$$\frac{\overline{|S_{113}|^2}}{64}=\tfrac{1}{2}A^2+0{,}62\,AB+1{,}62\,B^2$$

$$\frac{\overline{|S_{044}|^2}}{64} = A^2 + 2{,}41\,AB + 6{,}99\,B^2$$

$$\frac{\overline{|S_{133}|^2}}{64} = \tfrac{1}{2}\,A^2 + 0{,}98\,AB + 1{,}69\,B^2$$

$$\frac{\overline{|S_{222}|^2}}{64} = \qquad\qquad 0{,}16\,B^2$$

De betrekkelijk geringe intensiteit die de aan het vlak (222) beantwoordende lijn hierdoor verkrijgt scheen met de waarneming niet onvereenigbaar.

§ 5. Voordat de vergelijking tusschen berekening en waarneming kan plaats hebben, moet men de in § 4 gevonden uitdrukkingen vermenigvuldigen met den polarisatiefactor, den vlakkenaantalfactor en den gewijzigden sommeeringsfactor. Even goed kunnen wij bovenstaande uitdrukkingen gelijkstellen aan de voor absorptie in het staafje gecorrigeerde intensiteit volgens Debije en Scherrer gedeeld door het product der drie factoren. Zoo ontstonden de volgende vergelijkingen; waarin k een evenredigheidsfactor is

$$A^2 - 2{,}32\,AB + 1{,}34\,B^2 = 2391\,k \qquad \text{voor } (111)$$

$$A^2 - 1{,}84\,AB + 6{,}18\,B^2 = 913\,k \qquad ,, \ (022)$$

$$A^2 + 1{,}24\,AB + 3{,}24\,B^2 = 610\,k \qquad ,, \ (113)$$

$$A^2 + 2{,}41\,AB + 6{,}99\,B^2 = 483\,k \qquad ,, \ (004)$$

$$A^2 + 1{,}96\,AB + 3{,}38\,B^2 = 446\,k \text{ [1]} \qquad ,, \ (133)$$

A moet hierin afnemen: in de eerste plaats exponentieel met $H^2 = h_1^2 + h_2^2 + h_3^2$ door de warmtebeweging. Voor den coëfficient van H^2 in den exponent van e werd gekozen een van de door Debije en Scherrer l.c. gegeven waarden en wel als nog het meest gunstig voor het aannemen van bindingskringen de grootste, n.l. die afgeleid onder aanneming van het bestaan eener nulpuntsenergie. In de tweede plaats moet A met H^2 afnemen tengevolge van het optreden van de twee overgebleven elektronen als elektronensfeer.

Eenvoudigheidshalve nam ik aan, dat de werking dezer beide elektronen beschouwd mocht worden als die van een bolopppervlak, dat door de elektronen geheel en gelijkmatig doorloopen wordt. De formule voor den verzwakkingsfactor wordt dan, als ϱ de straal van het bedoelde bolopper-

[1]) In de tabel op pag. 481 van het aangehaalde artikel van D. en Sch. komen blijkbaar enkele drukfouten voor. In kolom 6 moet 2.04 zijn ongeveer 4.02, 11.56 ongeveer 6, en in kolom 7 moet 13 zijn ongeveer 22.

vlak, a de ribbe van den elementairkubus voorstelt: $\dfrac{\sin \dfrac{2\pi\varrho}{a} H}{\dfrac{2\pi\varrho}{a} H}$,

zoodat voor A gesteld moest worden:

$$A = 2\, e^{-4,5 \,.\, 10^{-3} H^2} \frac{\sin \dfrac{2\pi\varrho}{a} H}{\dfrac{2\pi\varrho}{a} H}.$$

Voor de bindingskringelektronen mocht alleen rekening gehouden worden met de warmtebeweging. Voor B zette ik alzoo in de plaats $e^{-\alpha^2 H^2}$.

Vergelijkt men de tweede leden der vergelijkingen, dan is dat van de eerste vergelijking, die voor (111), buitengewoon groot. Vergelijkt men echter de eerste leden, dan duiden de termen, die B bevatten aan, dat bij de vergelijking voor (111) dit eerste lid juist kleiner zal worden dan de eerste leden der andere vergelijkingen. Dit bezwaar zal zich echter niet voordoen, als α^2 zoo groot gekozen wordt, dat de termen met B te verwaarloozen zijn. Dit komt dus vrij wel neer op het toeschrijven van de afname der lijnintensiteit met H^2, door DEBIJE en SCHERRER waargenomen, aan het rondloopen der twee om de kern overgebleven elektronen alleen. Het bleek dan noodig te zijn, den straal van het boloppervlak, waarover die elektronen geacht kunnen worden gemiddeld rond te loopen, ongeveer $0.075 a$ te kiezen. Dit is ongeveer 3 maal zoo groot als de straal van een voor elk elektron eenkwantigen BOHR-kring om de kern. Dit zou op zichzelf nog niet een ondenkbare waarde van den straal van die sfeer zijn. Echter moet men dan α^2 minstens gelijk 0.6 nemen om eenigszins behoorlijk aan de vergelijkingen te kunnen voldoen. Stelt men $\alpha^2 = \dfrac{2\, \pi^2 r^2}{a^2}$ (r gemiddelde afwijking bij de warmtebeweging), dan zou dus r iets kleiner dan $0,2\, a$ worden en zulk een groote afwijking schijnt wel in strijd te zijn met onze tegenwoordige opvattingen omtrent de soortelijke warmte der vaste lichamen, waartoe de elektronen slechts eene geringe bijdrage leveren. Wel wordt de benoodigde α-waarde kleiner door den straal van den elektronensfeer om de kern gelijk aan 4 of 5 maal in plaats van 3 maal den straal van een eenkwantigen kring te kiezen; echter wordt dan deze straal weer onwaarschijnlijk groot en blijft trouwens α^2 nog te groot. [1])

[1]) Het komt mij voor, dat de hier gevonden bezwaren ook door COSTER, l.c.

Het voorgaande samenvattend, zou ik met Debije en Scherrer het bestaan der bindingskringen in diamant vooralsnog willen verwerpen, zoolang geen andere onderstellingen in deze zaak een ander inzicht zouden geven. Intusschen zijn (verg. § 1) proeven met andere vierwaardige elementen, misschien ook met vaste waterstof, gewenscht teneinde nadere aanduidingen te verkrijgen omtrent de configuratie der elektronen in den elektronensfeer.

---

ontmoet zouden zijn, indien hij zijn berekeningen zoover had voortgezet, dat een onmiddellijke vergelijking met de experimenteele gegevens mogelijk geweest zou zijn.

Dierkunde. — De Heer J. F. VAN BEMMELEN biedt een mededeeling aan over: *„De kleurenteekening van het lichaam der vlinders, vergeleken met die hunner rupsen en poppen, en met die der vleugels".*

In vorige mededeelingen heb ik als mijn overtuiging uitgesproken, dat oorspronkelijk tusschen de kleurenteekening van rups, pop en vlinder eener zelfde soort een nauw verband bestaat, in zooverre als alle drie slechts varianten op eenzelfden grondvorm zijn, zoodat de weinige gevallen, waarin dit verband op het eerste gezicht in 't oog valt, niet als toevalligheden zijn te beschouwen, maar hun oorsprong vinden in het behouden blijven van den oorspronkelijken toestand. Door SCHIERBEEK, die in hoofdzaak het setale patroon der jongste rupsen-instars naging, maar toch ook zijn aandacht aan de kleurenteekeningen van enkele oudere rupsen en poppen gaf, is mijne opvatting volkomen bevestigd. Hare juistheid is echter in twijfel getrokken door DE MEYERE, die in zijn verhandeling: „Zur Zeichnung des Insecten-, im besonderen des Dipteren- und Lepidopterenflügels" (1916), o.a. op bl. 137 schrijft: „Die auffällige Differenz zwischen Puppen- und Imagozeichnung deutet m. Er. gerade darauf hin, dass beide selbständig entstanden sind, und dass hierbei verschiedenen Wegen gefolgt ist; wie wir das auch bei nahe verwandten Dipteren fanden, so hier bei verschiedenen Stadien desselben Tieres." ..... en: „M. Er. ist die Zeichnung der Tagfalterpuppen ebenso sehr von recentem Ursprung wie ihre oft bizarre Gestalt und ihre sehr verschiedenartige Befestigungsweise. Selbiges dürfte auch für die Puppenzeichnung in Beziehung zur Raupenzeichnung von Geltung sein". Verder schrijft hij in zijn 2e verhandeling: „Zur Evolution der Zeichnung bei den holometabolen Insecten", op bl. 70: „Die auffällige Färbung vieler Tagfalterpuppen betrachte ich als eine secundäre Erscheinung bei diesen dem Lichte ausgesetzten Organismen. In ähnlicher Weise zeigt auch die unverdeckt in den Sträuchen befindliche Puppe von *Abraxas grossulariata* besondere Färbung. Dass diese Geometride in allen Stadien primitive Färbung zeige, wie VAN BEMMELEN angibt, scheint mir wenigstens für die Puppe nicht richtig .... Die in der Erde überwinternde Puppe von *Abr. sylvata* ist wieder ganz dunkel, was hier wohl zweifelsohne das ältere Verhalten ist. Wirklich primär scheinen mir die hellbraunen Puppen vieler Micro's, der

Hepialiden, Limacodiden u. s. w. zu sein, welche den Puppen der Neuropteren noch sehr ähnlich sehen."

Zooals ik ook reeds in een vorige mededeeling: „Over het primaire karakter der Popteekening bij de Vlinders" (Versl. K. Ak. 1918) deed uitkomen, meen ik evenwel mijne inzichten volkomen te mogen handhaven. Thans wensch ik ter bevestiging daarvan enkele voorbeelden van overeenkomst tusschen rups, pop en imago nader te bespreken, welke ik kies uit de groep der Sphingiden. Wel is waar is het mij nog niet mogelijk geweest, dit onderzoek volledig te verrichten, daar mij de kennis der jongere rupsen-instars uit eigen aanschouwing ontbreekt, en ik ook nog geen gelegenheid heb gehad de ontwikkeling van het kleurenpatroon binnen de pophuid na te gaan, maar de vergelijking der teekeningen van eenige onderling nauwverwante volwassen rupsensoorten, zoowel met elkaar, als met die harer imagines, en ook van enkele geteekende poppen, geeft reeds zulke sprekende bewijzen van oorspronkelijke eenheid, dat ik het bewijs voor mijne bewering voldoende geleverd acht, en derhalve de aandacht der Entomologen op dit zoo dankbare onderwerp meen te mogen vestigen, te meer, omdat volledige kennis omtrent den ontwikkelingsgang der larvale, nymphale en imaginale kleurenpatronen van een eenigzins uitgebreid aantal soorten toch slechts door samenwerking van een groot aantal onderzoekers is te verkrijgen.

Terwijl de teekening der vleugels van de vlinders van oudsher de opmerkzaamheid en de bewondering der menschen heeft gewekt, is aan die van het lichaam slechts bij uitzondering eenige aandacht geschonken, en dan nog maar alleen uit een zuiver beschrijvend oogpunt. Van onderlinge vergelijking der kleurenteekeningen op de lichamen van verwante soorten, of van bestudeering der overeenkomst tusschen de teekening op het lichaam en die der vleugels, is bijna geen sprake; slechts wanneer met de laatstgenoemde een in 't oog loopende gelijkenis bestaat, wordt daarvan terloops melding gemaakt.

Toch is het duidelijk, dat bij de vergelijking van de imago met haar rups, alleen de teekening van het lichaam in aanmerking komt, en dat ditzelfde ook voor die met de pop geldt, zij het in iets mindere mate, daar bij de laatstgenoemde, wat de vleugels betreft, slechts de bovenzijde van den voorvleugel te zien komt, terwijl daarentegen een gedeelte van den lichaamszijwand onder de vleugelscheeden verborgen blijft.

Wil men daarneven het verband tusschen vleugel- en lichaamsteekening nagaan, dan is het wenschelijk zich rekenschap te geven van den eigenlijken aard der vleugels. Deze nu zijn te beschouwen

als zijdelingsche plooien van den rugwand van midden- en achterborststuk, gelegen in de nabijheid en dorsaal van de lijn der stigmata (welke laatste echter aan de genoemde twee thoracaalringen rudimentair zijn). Uit dien hoofde bestaat iedere vleugel uit een dorsale en een ventrale huidplaat, die langs de vleugelranden in elkaar ombuigen. Denkt men zich deze teruggedrukt tot den allereersten aanvangsstand harer ontwikkeling, dan liggen deze platen niet in evenwijdige vlakken tegen elkaar aan, maar vallen zij ten slotte in elkaars verlengde. Van terzij gezien nu, wordt bij deze voorstelling de vleugelplooi op de zijvlakte van de huid geprojecteerd, en kan iedere vleugel voorgesteld worden als een zeshoek, die door zijn horizontale diagonaal verdeeld wordt in een dorsale helft (de bovenvlakte) en een ventrale (de ondervlakte), de diagonaal zelf is de buitenrand des vleugels. Dat bij deze voorstellingswijze het vleugelveldje in betrekking tot het lichaam zich voordoet als uiterst klein van omvang, mag m. i. niet als een bezwaar ertegen worden aangemerkt. Immers de verhouding in grootte tusschen vleugels en lichaam bij verschillende vlindersoorten schommelt binnen uiterst wijde grenzen, en nadert bij de van rudimentaire vleugels voorziene vrouwelijke exemplaren van enkele harer tot dien van het boven ontwikkelde schema. En bij haast al de overige vlinders zijn de vleugels gedurende het popstadium veel kleiner dan na 't verlaten der nymphale huid.

De projectie der beide vleugeloppervlakten op het dorsoventrale vlak stelt ons nu duidelijk voor oogen, dat teekeningen, die op de lichaamshuid zich in kop-staartwaartsche richting uitstrekken, op de vleugeloppervlakte van vóór- naar achterrand (z.g. transversaal) zullen reiken, terwijl daarentegen de dorso-ventrale bestanddeelen van het patroon het vleugelvlak van wortel- naar buitenrand doorloopen.

Ook kan men daarin steun vinden voor de meening, dat de teekening der bovenvlakte oorspronkelijk niet volkomen identiek met die der onderzijde behoefde te zijn, daar beide beantwoorden aan onderscheidene, hoezeer aan elkaar grenzende, deelen van den zijwand des lichaams.

Tenslotte wordt door deze wijze van voorstelling de vergelijking met de rups veel gemakkelijker en sprekender.

Daarentegen moet voor een juiste vergelijking met de pop, aan deze laatste een kleine wijziging van den stand en de grootte der voorvleugelscheede worden aangebracht, waardoor naar den kant van het achterlijf een leege ruimte ontstaat, die beantwoordt aan den zijwand van het achterborststuk, en waarin de achtervleugel zich had moeten bevinden, indien deze aan de pop zichtbaar was.

Teneinde de werkelijke vleugelteekening in deze geschematiseerde zeshoekjes in te teekenen, moet men haar daarop projecteeren, dus den vleugel scheef omlaag of omhoog geslagen denken en dan het kleurenpatroon op een verticaal vlak in 't verkort weergeven.

Verder is het wenschelijk, de projectiemethode ook toe te passen op den rug- en den buikwand van 't lichaam, zoodat de omtrek der figuur niet meer beantwoordt aan dien van den zijdelingschen aanblik van 't dier, maar eenigszins een trapezium vormt, welks boven- en onderzijde met de middellijnen van rug en buik samenvallen, of nog beter daarover een weinig heen reiken. Men kan ook zeggen, dat het lichaam wordt platgeknepen in de richting van links naar rechts, en dus hooger gemaakt in de richting loodrecht daarop, gelijk dat bij gedroogde exemplaren zoo vaak in werkelijkheid het geval is.

Wat den stand der beide vleugelzeshoeken ten opzichte van elkaar aangaat, zoo meen ik dat zij in één en dezelfde horizontale as achter elkaar behooren geplaatst te worden, en dus niet zoodanig, dat de voorrand van den achtervleugel onder den achterrand van den voorvleugel duikt. In omvang mogen beide vleugels aan elkaar gelijk voorgesteld worden.

Voor beide deze opvattingen vindt men de argumenten bij de vleugels van vele Hepialiden.

Bij het onderzoek komen achtereenvolgens in aanmerking:

a. de vergelijking der teekening van de thoracale- met die van de abdominale ringen bij één en hetzelfde individu, dus achtereenvolgens bij de rups in hare opvolgende instars, de pop en den vlinder;

b. de vergelijking van de kleurpatronen dier stadien in hun geheel, met elkaar bij eenzelfde soort;

c. de onderlinge vergelijking van verwante soorten in hunne opvolgende toestanden.

Van elk dezer vergelijkingen moge een voorbeeld volgen:

Uit de mij ter beschikking staande Sphingidenrupsen kies ik de volwassen rups van *Protoparce convolvuli* (en wel de bruine varieteit) als een geschikt geval ter vergelijking van de thoracaalmet de abdominaalteekening. Het verband tusschen beide is bij deze soort n.l. zeer gemakkelijk en duidelijk waar te nemen, en daarbij treft het ons, dat de eerstgenoemde een primitiever karakter schijnt te bezitten dan de laatste. Immers op den thorax ontbreken de schuin opstijgende zijstrepen, die voor de achterlijfsringen van deze en zoovele andere Pijlstaartrupsen zoo kenmerkend zijn. De teekening is beperkt tot overlangsche lichte en donkere strepen, die echter

duidelijk samengesteld zijn uit rijen van vlekjes, wier aantal overeenkomt met dat der annuli of secundaire ringen, waaruit ieder segment van het rupsenlichaam is samengesteld. Het aantal dezer annuli bedraagt bij de achterlijfsringen, met uitzondering van de twee achterste, standvastig acht, bij de borststuk-segmenten is het lager, wat waarschijnlijk wel op reductie zal berusten. Op elken annulus staat één rij van lichte vlekjes op donkeren grond. Van de betrekkelijke grootte der afzonderlijke vlekjes hangt het af, of zij den indruk van een lichte of van een donkere plaats der rupsenhuid zullen teweegbrengen. Groote lichte vlekken op overeenkomstige hoogte van opvolgende annuli scharen zich tot lichte overlangsche strepen, kleine daarentegen vormen lichte stipjes in een donkere baan. Hier en daar gaan deze stipjes geheel verloren, dan ontstaat een zwarte vlek. Zoo draagt de prothorax niet anders dan op zijn flanken twee groote epistigmale donkere vlekken, die zich caudaalwaarts voortzetten in donkere banen, welke op de abdominaalsegmenten telkens door de schuine lichte strepen worden doorsneden. Op meso- en metathorax is een lichtbruingele mediane dorsaallijn aanwezig, benevens twee lichte subdorsaalstrepen, van de eerste gescheiden door donkere banen, die op het voorste deel van 't segment het karakter van donkere vlekken aannemen.

Substigmaal bevindt zich een zeer breede lichte baan. Boven de wortels der pooten strekken zich twee donkere overlangsche lijnen uit.

Dit alles vindt men op de abdominaalsegmenten terug, maar in gewijzigden, meer samengestelden vorm. De dorsaalstreep zet zich van den thorax op de achterlijfsringen onafgebroken voort, als een lichte band, die op 't midden van elk segment eenigszins versmald is, terwijl daarentegen aan den voorrand daarvan een paar geelwitte stippen, gescheiden door een zwart streepje, meehelpen om den eersten annulus van iederen abdominaalring bijzonder in 't oogloopend te maken. Voornamelijk wordt dit echter teweeg gebracht door de twee scherp uitkomende zwartbruine vlekken aan den buitenkant dezer lichte dorsaalblokjes, en door de helder witte stippen, waardoor deze zwarte vlekken zelf weer lateraalwaarts worden begrensd.

Deze reeks van afwisselend lichte en donkere vlekken op den eersten annulus bestaat klaarblijkelijk uit niets anders dan sterk geprononceerde leden van de voortzetting der drie lichte en twee donkere lijnen, die over de rugvlakte der thoracaalsegmenten loopen. Daarmee in overeenstemming ziet men dan ook van elk der zwarte vlekken een donkere baan zich caudaalwaarts uitstrekken. In verband met de zich naar 't midden der segmenten versmallende lichte dorsaalstreep, convergeeren deze donkere banen naar die plaats, om zich

naar de achtergrens van het segment weer van elkaar te verwijderen. Zoodoende verbreedt zich de dorsaalbaan naar die achtergrens toe tot een driehoekig veldje, dat eenigszins het karakter van een zelfstandige vlek aanneemt, waartoe nog bijdraagt, dat vlak daarvóór op het midden van het abdominaalsegment een herhaling gevonden wordt van het zwarte mediaanstreepje op den voorsten annulus.

Ook bij den aanblik van terzijde springt de overeenkomst tusschen thoracaal- en abdominaalteekening in het oog, maar tegelijk de afwijking der laatstgenoemde van den oorspronkelijken toestand tengevolge der differentiatie van de schuine, caudaalwaarts opstijgende lichte strepen, die aan hun dorsale zijde bij wijze van zoom begeleid worden door een verdonkering van de zwartbruine grondkleur, (door v. Voss „dunkle Grundirung" genoemd). Deze schuine lichte strepen loopen achterwaarts juist op de bovenvermelde witte subdorsaalvlekken uit, de donkere zoomen naast hen op de zwarte stippen met hunne achterwaartsche voortzetting.

Een dergelijke verbreeding en verdonkering der bezooming, als door deze stippen wordt gevormd aan het dorsale uiteinde der schuine strepen, vindt men ook aan hun ventraal begin, ter hoogte van het stigma. Maar terwijl het stigma gelegen is aan den achterkant der witte diagonaalstreep (op de groef tusschen 3den en 4den annulus), ligt de genoemde donkere vlek er vóór op den 2den annulus, terwijl nog meer naar voren ook het correspondeerende deel van den 1sten een paar donkere vlekken draagt (praestigmale vlekken). Ook het stigma zelf is donker gekleurd. Ventraalwaarts van het stigma loopt de donkere diagonaalstreep nog door over de achterste vier annuli van het voorgaande segment, en bereikt den onderrand van den breeden lichten substigmaalband, waar zij overgaat in de horizontale golfstreep boven de basis der buikpooten.

Bij de bruine varieteit van *convolvuli* is het nu zonder meer duidelijk, dat al deze vlekken en strepen niet anders zijn dan meer of minder gedifferentieerde onderdeelen van het algemeene of grondpatroon, dat uitsluitend bestaat uit rijen van lichte vlekjes op donkeren grond, die zich streng aan de annuli houden, en zich dus op ieder abdominaalsegment acht maal herhalen. Het aantal vlekjes in iedere vertikale rij is groot, maar toch vrij standvastig, n.l. 13 ter weerszij der middellijn.

De bovenbeschreven zwarte vlekken berusten op samenvloeiing der donkere streepjes, die de witte vlekjes scheiden, de lichte plekken daarentegen op het wegvallen van een of meer dezer streepjes. Zoo zijn ook de lichte diagonaalstrepen opgebouwd uit een schuin opklimmende reeks van acht grooter geworden lichte vlekjes, hun

donkere bezooming uit een diergelijke trap der dorsaalwaarts gelegen zwarte blokjes.

Bij vergelijking met de groene varieteit blijkt, dat bij deze van de geheele grondteekening niet anders is overgebleven dan de grootere donkere vlekken, n.l. de subdorsale, de epistigmale, de praestigmale, de stigmale en sporen van de basale vlek. Van deze verraden de epistigmale vlekken hun karakter als onderdeel van de donkere bezooming der diagonaalstrepen nog duidelijk door hun schuin uitgerekte gedaante in dorso-caudale richting, dus wijzende naar de subdorsaalstreep van het volgende segment.

Op den metathorax der groene varieteit zijn de subdorsaalstippen in dubbel aantal aanwezig, op den mesothorax in enkel.

Vooruitloopend op de vergelijking der rupsenteekening met die der vlinders, zij hier in 't voorbijgaan opgemerkt, dat dit laatste stippenpaar bij den Atroposvlinder zich als de oogpunten in de doodskopteekening handhaaft.

Daar in de collectie Kallenbach van de *convolvuli*-rups ook een halfwas exemplaar voorhanden is, had ik gelegenheid dit met de volwassen rups te vergelijken, en mij zoodoende te overtuigen, dat de lichte subdorsaalvlekken der abdominaalsegmenten van deze laatste werkelijk de overblijfselen zijn van een volledige subdorsaallijn, die zich oorspronkelijk over alle segmenten uitstrekte, evenzeer als de substigmaallijn. Op de abdominaalsegmenten wordt echter deze subdorsaallijn telkens afgebroken door de diagonaallijnen, die, hoewel smal en weinig in 't oog vallend, toch volledig aanwezig zijn, en vóór het stigma versmelten met de segmenten der substigmaallijn, waardoor telkens een witte driehoekige vlek ontstaat. Wat echter deze halfwas-rups in 't bijzonder van de volwassene onderscheidt, is de gelijkmatig donkere grondkleur, waartegen een groot aantal kleine witte, ovale tuberkeltjes scherp uitkomen, gerangschikt in meerdere rijen op de acht annuli. Op de lichte overlangsche lijnen komen deze tuberkeltjes evenzeer voor; men krijgt niet den indruk, dat zij iets te maken hebben hetzij met de donkere, hetzij met de lichte kleur; hun tint is ook veel witter dan de laatstgenoemde. Men kan dus slechts denken, dat zij bij de laatste vervelling verdwijnen, om plaats te maken voor de (tamelijk regelmatige) witte vlekjes in de donkere grondkleur.

Overgaande tot de vergelijking der *convolvuli*-rups met die van *atropos* en *ligustri*, blijkt de teekening dezer twee in al die kenmerken, welke als secundaire wijzigingen van het grondpatroon kunnen beschouwd worden, met die van *convolvuli* overeen te stemmen, terwijl daarentegen die partijen der oorspronkelijke

teekening, welke bij *convolvuli* in ongewijzigden toestand zichtbaar zijn, bij de andere ongeveer zijn verdwenen. Dit laatste is evenzeer het geval op den thorax, wat dus neerkomt op algeheele afwezigheid van teekening op dat lichaamsgedeelte bij *atropos* en *ligustri*. Op de abdominaalsegmenten daarentegen is bij alle drie hetzelfde patroon aanwezig, maar verschillend in tinten en volledigheid. Deze feiten vormen zeker weer sterke argumenten voor de opvatting, da afwezigheid van patroon berust op achteruitgang, en dat dus de laatstgenoemde twee soorten in dit opzicht grooter wijziging van den oorspronkelijken toestand hebben ondergaan dan *convolvuli*.

Ook in een ander opzicht schijnt deze laatste oorspronkelijker toestand te vertoonen, n.l. in de eenvoudige en weinig talrijke kleuren: donkerbruin en matgeel, waarin het patroon is uitgevoerd. Wel is waar treden deze kleuren slechts in latere stadiën van het rupsenleven op; aanvankelijk is de rups groenachtig, zoodat, wanneer men algemeene geldigheid zou willen toekennen aan den regel, dat de kleuren en teekeningen der jongere stadiën oorspronkelijker toestanden vertoonen dan die der oudere, men tot het besluit zou moeten komen, dat de bruine kleur uit de groene was ontstaan. Maar moge ook al in vele gevallen deze regel van toepassing zijn, algemeen gaat hij zeker niet door, en in 't bijzonder bij de insecten lijkt mij de groene kleur bijna overal een secundaire wijziging van andere tinten, die meer naar den rooden kant van 't spectrum liggen, zooals ik nader heb betoogd bij de bespreking van het genus Charagia onder de Hepialiden.

Bij *convolvuli* ware dus de verandering van groen in bruin als een terugkeer tot primitiever toestand op te vatten, en in verband daarmee zou men bij *ligustri* en tot zekere hoogte ook bij *atropos*[1]) de groene kleur als een wijziging van bruin of geel mogen beschouwen, en zou misschien deze verandering in den algemeenen tint in verband gebracht kunnen worden met den teruggang der oorspronkelijke teekening, die op de thorax-segmenten tot algeheele, en op de abdominale tot gedeeltelijke uitwissching van het patroon geleid had, en zoodoende op de laatstgenoemde aanleiding gegeven tot verhoogde tegenstelling tusschen de egaal geworden groene grondkleur en de sterk in 't oogvallende paars en witte schuine strepen.

Als een aanwijzing dat de bruine *convolvuli*-rups in hare kleurenteekening het primitiefste karakter heeft bewaard, kan ook gelden, dat bij deze soort het verband der teekening met de algemeen bij rupsen

---

[1]) Van deze soort bestaat ook een bruine varieteit, en deze heeft, evenzeer als de *convolvuli*-rups, een vollediger en oorspronkelijker patroon dan de groene.

waarneembare indeeling der lichaamssegmenten in een reeks van acht ringvormige onderdeelen het duidelijkst in het oog valt.

Maar ook bij de twee andere soorten is de opbouw der diagonaalstrepen (paars en wit bij *ligustri*, paars en geel bij *atropos*), uit trappen van donkere en lichte blokjes, duidelijk.

Van die van de eerstgenoemde treft ons in dit verband de eigenaardigheid, dat aan den voor-onderkant der diagonaalvegen en in hun verlengde, (dus als buikwaartsche voortzetting dezer vegen op het voorafgaande segment) een rij van drie of vier witte stipjes voorkomt, die naar voren toe hoe langer hoe kleiner worden. In dit verlengstuk der witte vegen heeft dus de versmelting der vlekjes, waaruit zij samengesteld zijn, nog niet plaats gevonden.

Bij de groene rups van *atropos* zien wij een ander bewijs voor de stelling, dat meer uitgebreide kleurenstrepen, -banen en -velden, door ineenvloeiing van in dwarsrijen geplaatste kleinere stippen zijn ontstaan. Hier vinden wij n.l. zoowel op de blauwachtige rugstreep als op de daaraangrenzende gele subdorsaalbanden en de paarsroode schuine zijbanen, groepen van tuberkels, die duidelijk ter weerszij der middellijn, in caudaalwaarts afnemend aantal van drie, twee of één, op acht dwarse rijen zijn gerangschikt, welke rijen overeenkomen met de acht ringen, waaruit ieder segment bestaat. Elk dezer tuberkels draagt, of droeg tenminste oorspronkelijk, een haartje. Op de paarse banen zijn de tuberkels van denzelfden tint als de geheele streep, slechts iets donkerder; in het geel en het blauw daarentegen behouden zij diezelfde wijnroode kleur. Op de voorste rij van ieder segment, waarop het aantal tuberkels ook het grootst is (drie of vier ter weerszij van de middellijn) breidt zich die roode kleur zelfs rondom de twee zijwaarts geplaatste knobbeltjes uit, zoodat deze tot één grootere donkerroode vlek ineenvloeien. Let men op alle segmenten te zamen, dan staan deze laatste vlekken dus aan beide kanten van de middellijn in een reeks gerangschikt langs de subdorsaalstreek, en die reeks laat zich terugvinden bij *convolvuli*, als de bovenvermelde rij donkere subdorsaalvlekken, onmiddellijk aansluitend aan een diergelijke van helder geelwitte plekjes, ter weerszij der dorsaallijn, welke laatste lijn door donkere streepjes (3 achter elkaar op ieder segment) wordt gemarkeerd.

Overgaande tot de beschouwing der lichaamsteekening van de imagines, en beginnende met die der abdominaalringen van *convolvuli*, vinden wij hier de dorsaallijn als een reeks zwarte streepjes terug. Ter weerszij daarvan ligt de subdorsaalteekening als een opeenvolging van grijze blokjes, die lateraalwaarts door een gebogen

omtrek gescheiden worden van de teekening der (rugwaartsche) flanken. Deze laatste bestaat op iederen achterlijfsring uit drie dwarsbanden: een smalle witte vooraan en daarachter twee veel breedere; één rozeroode en één gitzwarte. Dit stel van drie dwarse banden herhaalt zich zeven maal; daarachter volgt nog een segment, dat slechts een zwart rugstreepje vertoont. De ventrale rand dezer zijdeteekening vertoont een bijna rechte lijn, die nog een eindweegs boven de reeks der stigmata gelegen is. De overschietende epistigmale zoom is weinig in 't oogvallend gekleurd, evenals trouwens de geheele hypostigmale buikzijde; toch kan men donkerder bosjes van haargroepen onderscheiden, die aansluiten bij het rood en zwart, terwijl vlak boven de stigmata een band van witte haarvlokken loopt.

Ofschoon zooals gezegd de buikzijde geen duidelijke schakeering van kleuren vertoont, vallen toch juist daardoor een paar donkere vlekken in de ventrale middellijn, aan den voorrand van 't vierde en vijfde achterlijfssegment, sterk in 't oog.

De dwarsbandteekening der dorsale lateraalvelden schijnt mij te berusten op de oorspronkelijke kleuring in dorso-ventrale richting der acht annuli, waarin ieder segment verdeeld is. Vermoedelijk vertegenwoordigt het wit den voorsten annulus, het rood de vier volgende, het zwart de drie laatste, maar de grenzen der afzonderlijke annuli zijn bij *convolvuli* niet te onderscheiden. Bij andere imaginale Sphingiden is dit echter, zooals wij zien zullen, wel het geval. Vergelijken wij nu deze teekening van het abdomen met die van den thorax, dan kunnen wij opmerken, dat aan de rugzijde van dezen laatste de grijze grondkleur, waarover ter weerszij van de middellijn een drietal donkerder overlangsche lijnen loopen, blijkbaar als een verbreeding der dorsaalteekening van het abdomen te beschouwen is. Boven de vleugelwortels loopt een grijswitte lijn van lange vlokkige haren, die de voortzetting der witte dwarsbandteekening van de achterlijfsringen vormt, en wel van het dorsale stuk dier dwarsbanden, dat op het tweede abdominaalsegment reeds het karakter van een afgeronde witte vlek bezit. Deze lichte streep boven den wortel der vleugels (epipterygeaalstreep) is vermoedelijk niet het homologon der witte subdorsaallijn op den thorax der rups, al vertoont ook de daareven genoemde witte vlek op het tweede achterlijfssegment overeenkomst met de lichte plek op den eersten annulus van het overeenkomstige segment der rups. De epipterygeaalstreep ligt meer ventraalwaarts, en schijnt mij eerder overeen te stemmen met de lichte epistigmaalband der rups.

In de derde plaats is er een duidelijk verband tusschen de teekening der bovenvlakte van den achtervleugel en die van de dorsaal-

zijde van 't lichaam, zoowel thorax als achterlijf. De genoemde vleugelteekening toch bestaat uit donkere, in banen gerangschikte vlekken op een lichteren grond. Die banen loopen schijnbaar in een richting loodrecht op de lengte-as van het lichaam, en komen daardoor in stand overeen met de drie voorste der zwarte dwarsbanden op het abdomen. Feitelijk echter zijn het geen dwarse maar overlangsche banden, daar zij zich van den vóór- naar den achterrand van den vleugel uitstrekken, terwijl hun schijnbaar transversale stand slechts een gevolg is van afronding en reductie der achtervleugels, die bij Sphingiden in bijzondere mate heeft plaats gevonden.

Projecteert men, zooals boven beschreven, de achtervleugels op de zijvlakken van den thorax, dan mag men de donkere banen als *overlangsche* lijnen, d.w.z. in kop-staartwaartsche richting, op het vleugelveldje teekenen. Daardoor treedt de overeenkomst met de laterale abdominaalteekening, die op den eersten aanblik van den uitgespreiden vlinder zoo in 't oog vallend is, meer op den achtergrond, of beter gezegd, zij wordt tot hare werkelijke proporties teruggebracht.

Immers de vleugelteekening blijkt, evengoed als die op de annuli der thoracaalsegmenten van de *convolvuli*-rups, te bestaan uit dorsoventrale reeksen van afwisselend donkere en lichte vlekjes, welke, door overeenkomstigen stand op de opvolgende annuli, zich tot overlangsche ketens van vlekken aaneenscharen. Wel is waar is het vleugeloppervlak niet zooals de lichaamswand, in regelmatige annuli verdeeld, maar toch bezit het, tengevolge van het aderstelsel, een indeeling in z.g. cellen, welke indeeling met de eerstgenoemde een groote mate van overeenkomst vertoont. Men voelt zelfs neiging om eenige beteekenis toe te kennen aan het feit, dat in de buurt van den vleugelwortel het aantal dezer tusschenadercellen met dat der annuli van de rupsensegmenten overeen blijkt te stemmen, als men het oorspronkelijk aantal der aderen in het wortelgedeelte op acht stelt (costa, subcosta, radius, medius, cubitus en drie anales).

Vergelijkt men de lichaamsteekening van den *convolvuli*-vlinder met die der imagines van *ligustri* en *atropos*, dan is de overeenkomst reeds op het eerste gezicht duidelijk, en even treffend als die der vleugelpatronen. Maar in bijzonderheden, die schijnbaar onbeduidende kleinigheden zijn, vertoonen zich enkele merkwaardige trekken, waardoor de oorspronkelijke overeenkomst met de rupsen nog duidelijker in 't oog springt. Zoo is bij *ligustri* de tegenstelling tusschen de lichte partijen ter weerszij van de zwarte dorsaallijn, en de verbreede dorsale uiteinden der zwarte dwarsbanden, scherper dan bij *convolvuli*, en maken deze verbreede, naar voren zich uit-

breidende zwarte toppen veel meer dan bij deze den indruk van in een rij geschaarde donkere subdorsaalvlekken, die van elkaar gescheiden worden door de iets zijwaarts uitspringende vóórhoeken der lichtbruine dorsaalvelden.

Zoo ontbreken bij *ligustri* de witte laterale dwarsstrepen aan den voorrand der segmenten, of beter gezegd, zijn zij door zwarte vervangen, welk zwart met dat langs den achterrand van het voorgaande segment samenvloeit, terwijl het zwart tusschen den eersten en den tweeden achterlijfsring beperkt is tot een subdorsale vlek. Ook zijn de zwarte en de roode dwarsbanden aan hun ventrale uiteinde scheef afgesneden, en veroorzaken zij daardoor een zigzaglijn op eenigen afstand boven de stigmata-reeks, die beantwoordt aan de serie van diagonaalstrepen op de achterlijfsringen der rups.

Aan de buikzijde is, veel vollediger dan bij *convolvuli*, de teekening behouden gebleven, de donkere ventraallijn loopt over alle segmenten, ter weerszij daarvan liggen lichte velden, die op de hoogte der stigmata door een gekartelde donkere lijn worden begrensd. Ook op den thorax is de overeenkomst met *convolvuli* treffend, en is vooral de lichte epipterygiaal-band bijzonder scherp afgeteekend.

De overeenkomst in teekening tusschen de abdominaalsegmenten en de achtervleugels is nog meer in 't oog vallend dan bij *convolvuli*, omdat bij *ligustri* de grondkleur der achtervleugels in 't rozeroode speelt, vooral aan den vleugelwortel, en dit rood zich zelfs op den wortel der voorvleugels voortzet, terwijl de zwarte vleugelbanden nauwkeuriger in 't verlengde van die der voorste achterlijfsringen liggen, en daarbij minder hunne oorspronkelijke samenstelling uit een rij van tusschenadercelvlekken verraden.

Ook bij *atropos* vindt men al de boven besproken overeenkomsten terug, zij het in andere tinten en schakeeringen. Beginnende met het achterlijf, komt de dorsale baan daarop met die der rups overeen, zoowel in den V-vorm zijner segmenten als in de blauwige kleur daarvan. De rozeroode kleur van *convolvuli* en *ligustri* is bij *atropos* vervangen door hooggeel, en de dorsale grenzen tusschen de gele zijveldjes op het achterlijf en de blauwe dorsaalblokjes loopen in dezelfde schuine richting als de zijranden der V-vormige elementen van de dorsaalteekening der rups.

Aan de buikzij van het achterlijf is de zwarte teekening langs den voorrand der segmenten, tenminste bij de voorste daarvan, goed ontwikkeld, en vertoont zij langs de hypostigmaal- en subventraallijnen duidelijke verbreedingen, die op de aanwezigheid van vlekkenrijen daar ter plaatse wijzen.

Evenals bij *ligustri* zet zich de lichte (hier bij *atropos* gele) kleur

der zijvlakken van den metathorax niet slechts op de achtervleugels, maar ook nog op den wortel der voorvleugels voort, zij het niet tot aan den voorrand daarvan.

De Doodskopteekening op de rugzijde van meta- en mesothorax laat zich gemakkelijk terugbrengen op donkere vlekken op lichten grond: twee paar op den meta-, één op den mesothorax, zooals die ook bij de rups, en verder bij de imagines van vele Sphingiden, gelijk ook bij andere nachtvlinder-families, worden gevonden. De omtrek van den doodskop beantwoordt aan de dorsale of middelste donkere overlangsche thoracaallijn, die ook bij *convolvuli* en *ligustri* het middenveld van het borststuk begrenst. Ook de ventrale of zijdelingsche lijn is bij *atropos* aanwezig, en daaronder de epipterygiale strook van lichteren tint, die echter bij *atropos* niet grijs (zooals bij *convolvuli*) of wit (zooals bij *ligustri*), maar blauwachtig grijszwart is, en dus veel minder in het oog valt.

Wanneer wij ten slotte nog de drie stadien van *Chaerocampa celerio*, zoowel met elkaar als met de correspondeerende der drie bovenbesproken Sphingiden vergelijken, dan vinden wij al de daarbij vermelde eigenaardigheden terug, maar in sommige opzichten vollediger en duidelijker, in andere meer oorspronkelijk, in nog andere daarentegen sterker gewijzigd of op eenigszins afwijkende manier.

Bij de volwassen rups b.v. is de tegenstelling tusschen thorax en abdomen van denzelfden aard en even sprekende duidelijkheid als bij die van *convolvuli*. De dorsaalteekening is slechts door een dunne, maar scherpe zwarte mediaanlijn, die over den geheelen thorax en de voorste drie abdominaalsegmenten te vervolgen is, gemarkeerd. De lichte subdorsaal- en epistigmaallijnen daarentegen zijn op de borststukringen sterk ontwikkeld; de eerste loopt door tot aan de groote oogvlek op den eersten abdominaalring, die, gelijk Weismann's onderzoekingen hebben aangetoond, in den loop der ontwikkeling van de rups ontstaat door differentieering van het voorste stuk der subdorsaallijn op dit segment, onder gelijktijdigen achteruitgang van het achterste stuk. Op dezelfde wijze ontstaat ook de tweede oogvlek, die aan het mij ten dienste staande exemplaar links veel grooter en zuiverder rond is dan rechts, waar zij uit twee, achter elkaar gelegen deelen bestaat, en dus haar ontstaan uit een deel der subdorsaallijn nog duidelijker verraadt.

Op de volgende abdominaalsegmenten zijn nog sporen van de lichte subdorsaallijn te ontwaren, en eveneens van donkere vlekken daar vlak boven ter hoogte van den eersten annulus.

Boven de stigmata der abdominaalsegmenten vertoonen zich don-

kere diagonaalvegen, aan de ventrale zijde begrensd door lichte strepen: het gewone teekeningsmotief der Sphingidenrupsen is dus duidelijk aanwezig.

Deze vegen en strepen, die de segmenten over hun geheele lengte beslaan, schijnen echter als 't ware geschilderd op een grond van lichte vlekjes en donkere streepjes, die zich streng aan de annuli houden. Daarbij bestaat een tegenstelling tusschen rug- en buikzij. Op eerstgenoemde treft men op iederen annulus een rij zwarte streepjes, waartusschen de grondkleur lichter is en zoodoende den indruk van heldere vlekjes teweegbrengt. Dit deel der teekening vertoont groote overeenkomst met de annuli-teekening der volwassen *convolvuli*-rups. Aan de buikzij daarentegen staat op elken annulus een rij witte lensvormige knobbeltjes, die de voetkussentjes van korte setae vormen. De overgang der knobbeltjes in de lichte vlekjes geschiedt ter hoogte van de epistigmaalstreek, blijkbaar nemen de laatstgenoemde de plaats der eerste in, men ziet tenminste de knobbeltjes in rugwaartsche richting kleiner en minder in 't oogvallend worden. Deze waarneming bevestigt dus de opvatting, dat het kleurenpatroon der volwassen rups van *convolvuli* uit den toestand vóór de laatste vervelling mag afgeleid worden, door aan te nemen dat de knobbeltjes wegvallen om plaats te maken voor de lichte vlekjes. Opmerkelijk is ook, dat bij *celerio* de knobbeltjes zich aan de buikzij der rups gehandhaafd hebben, bij *atropos* daarentegen aan de rugzij, terwijl zij bij *ligustri* geheel ontbreken, waarschijnlijk tengevolge van obliteratie.

Deze rijen van knobbeltjes, die regelmatig op de annuli gerangschikt staan, beantwoorden waarschijnlijk aan de z.g. chagrineering der rupsenhuid, die door Weismann en Voss voor verscheidene Sphingidenrupsen wordt vermeld, zonder dat deze onderzoekers aan dat verschijnsel verdere aandacht schonken. Beziet men de afbeeldingen, die laatstgenoemde geeft van jongere instars van Smerinthusrupsen, b.v. van de geelgroene varieteit van *Sm. ocellatus* Fig. 22 (III-stadium) en Fig. 23 (IV-stadium) dan vindt men de lichte vlekjes op de dorsoventrale annuli duidelijk aangegeven. Te oordeelen naar oude afbeeldingen van *Ceratoma amyntor* en *Pogocolon nessus*, loopen hier de rijen van setaedragende tuberkeltjes regelmatig van rug naar buik op alle segmenten, ook die van den thorax.

Vergelijkt men nu de rups van *Celerio* met het lichaam van den vlinder, dan is de overeenkomst der teekening in vele opzichten nog treffender dan bij de eerstbehandelde Sphingidensoorten. Op de rugzij van het achterlijf toch bestaat die teekening uit afwisselend lichtere en donkere overlangsche lijnen, en blijken deze lijnen samengesteld

uit een aaneenschakeling van kleurblokjes, die op ieder segment duidelijk de indeeling in annuli verraden, evenals aan het rupsenlichaam. Op den voorsten en den achtersten annulus van ieder segment is de teekening het sterkst ontwikkeld: zilverwitte vlekken in de dorsale mediaanlijn en in de subdorsaallijnen kenmerken vóór- en achterrand der voorste achterlijfsringen. Ter weerszij van de mediaanlijn, die achter de genoemde vlekken een reeks zwarte streepjes draagt, loopen donkere banden, alle drie deze overlangsche strepen zetten zich op den thorax voort. Daarneven vindt men een zilverglanzende streep, het homologon der subdorsaallijn, en boven den vleugelwortel ligt weer de witte epipterygiaalstreep, die tot op den kop boven het oog doorloopt, en groote overeenkomst vertoont met de epistigmaalstreep op de rups. Maar ook stigmale, hypostigmale, subventrale en ventrale overlangsche bandstrepen zijn op de abdominaalsegmenten te onderscheiden, terwijl de epistigmale zich evenals de subdorsale en de dorsale door de aanwezigheid van zilverwitte vlokjes onderscheidt. Bij nauwkeurig onderzoek met de loupe blijkt ieder dezer strepen weer samengesteld uit donkerder en lichter vlokjes en stippelgroepjes, zoodat op een dwarsdoorsnede van rug- naar buiklijn aan beide zijden wel 27 in tint afwisselende kleurblokjes te onderscheiden zijn. De zwartbruine banden ter weerszij van de dorsale mediaanstreep b.v. zijn volstrekt niet gelijkmatig gekleurd, maar vertoonen een mozaiek van zwarte en lichtere schubben. Deze banden loopen bijna onveranderd op den thorax door. Zeer duidelijk is de voortzetting van de subdorsaalstreep op den thorax, daar de witte pluimpjes, die deze streep op het abdomen kenmerken, ook op den thorax te vinden zijn. De epipterygiaalstreep is blijkbaar de voortzetting van de epistigmaallijn, die daarop eveneens door geelwitte pluimpjes wordt gekenmerkt. Achter 't oog komen subdorsaal- en epipterygiaalstreep te zamen.

Maar ook van de diagonaalstrepen meen ik, tenminste bij sommige exemplaren sporen te ontdekken, in den vorm van donkere en lichte schuine banen over de flanken van ieder segment, boven het stigma.

Wat bij *celerio* òf niet òf zeer onduidelijk valt waar te nemen, is echter bij andere soorten, bv. bij *alecto* onmiskenbaar aanwezig. Omtrent de vleugelteekening van *celerio* zij opgemerkt dat het groote verschil tusschen bovenzijde van vóór- en achtervleugel tegenover de bijna volkomen overeenkomst der beide vleugels aan hun onderzijde er wel op wijst, dat de bovenzijde waarschijnlijk sterk secundair gewijzigd is. Aan den bovenkant nu vertoont merkwaardigerwijze de voorvleugel in tinten en teekening beide grooter overeenkomst met de rugvlakte van thorax en achterlijf dan de achtervleugel,

niettegenstaande op eerstgenoemde de V-diagonaalteekening (zooals ik haar gedoopt heb) sterk tot uitdrukking is gekomen. Maar deze teekening bezit bovendien, wat de richting der diagonaallijn aangaat, een treffende gelijkenis met de schuine streping der achterlijfsringen van de rups. Deze overeenkomst komt vooral uit, wanneer men den vleugel naar de bovenvermelde wijze op den zijkant van den thorax projecteert.

Ten slotte een woord over de teekening der poppen, die zooals ik reeds in een vorige mededeeling vermeldde, onder de Sphingiden juist bij de Chaerocampinae volgens mijn opvatting meer of minder behouden is gebleven. Zij bestaat uit donkere vlekken op een lichteren grond: de vorm en grootte dier vlekken is weinig regelmatig, maar men kan toch zeer goed onderkennen, dat zij in rijen gerangschikt staan, die aan de dorsale, subdorsale, epistigmale, stigmale, hypostigmale, subventrale en ventrale lijn der rupsen en imagines beantwoorden. Bij enkele specimina, die ik gelegenheid had te onderzoeken, (en waaronder er waren, wier herkomst ik niet kon uitmaken, zoodat ik omtrent de species in 't onzekere bleef) is echter het aantal dezer vlekkenreeksen veel grooter, zoodat een opvallende gelijkenis ontstaat met de teekening van het lichaam der imagines, in 't bijzonder *celerio*.

Ofschoon ik nog niet in de gelegenheid was, de overeenkomst tusschen rups en imago (en eventueel ook pop) bij andere vormen in bijzonderheden na te gaan, zoo ben ik overtuigd, dat zij zich evengoed laat bewijzen voor tal van andere vlindergroepen, b.v. voor Saturnidae en vele Bombycidae, en bepaaldelijk ook voor Geometriden.

Uit de boven beschreven waarnemingen meen ik de volgende besluiten te mogen trekken:

1°. Voor de lichaamsteekening der rupsen, poppen en vlinders gelden dezelfde regels als voor de vleugelteekening der laatste. De oorspronkelijkste teekening is dus regelmatig, eenvoudig, beperkt tot elk segment afzonderlijk, volledig, over 't geheele segment eender, en gebonden aan de verspreiding der setae over het segment en de verdeeling daarvan in secundaire annuli. De kleur, waarin het patroon is uitgevoerd, kan verschillend zijn, en doet tot het karakter van het patroon niet af. Toch bestaat tusschen verschillende tinten verband, zoodat b.v. groen zich voordoet als een secundaire wijziging van andere tinten, bepaaldelijk bruin, grijs of geel.

Wijziging van het oorspronkelijke patroon geschiedt op overeenkomstige wijze en volgens dezelfde regels als op de vleugels. Door

't optreden eener tegenstelling in tint tusschen nabij elkaar gelegen vlekjes, die oorspronkelijk aan elkaar gelijk waren, kan grooter rijkdom aan kleuren teweeg gebracht worden. Door samenvloeiing van reeksen van primaire vlekjes ontstaan vertikale, horizontale en schuine lijnen, door vergrooting van vlekken en (of) versmelting met naburige vormen zich maculae, oogvlekken, banden en velden. Ook kunnen al de afzonderlijke vlekken ineenvloeien tot één algemeene kleur.

Opmerkelijk is ook het feit, dat evenals de vóórzoom der beide vleugels dikwijls anders en sterker is geteekend dan de overige oppervlakte (vooral aan den onderkant) ook de eerste annulus van ieder segment in scherpte van teekening en kleuring de overige annuli overtreft.

Hoe beknopt het materiaal, waaraan ik mijn onderzoek verrichtte, ook zij, toch ben ik daardoor nog meer overtuigd geworden van de juistheid der opvatting, dat tusschen de kleurenteekeningen van rups, pop en imago een oorspronkelijk verband bestaat, en dat dikwijls het patroon van het imaginale stadium een oorspronkelijker type vertoont dan dat van de volwassen rups.

Het onderscheid tusschen thoracaal- en abdominaalpatroon, dat reeds in de jongere rupsen-instars zich uit in de verschillende wijze waarop de setae verspreid staan (zie J. T. Oudemans en A. Schierbeek) blijft zich ook in de latere instars handhaven als verschillen in kleur en teekening, die bij de groote meerderheid der rupsen zijn op te merken. Gelijksoortige teekening op borststuk en achterlijf berust waarschijnlijk op secundaire gelijkmaking.

Groningen, Januari 1920.

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES biedt een mededeeling aan van den Heer K. W. RUTGERS: „*Complexen van vlakke, kubische krommen met vier basispunten.*"

(Mede aangeboden door den Heer CARDINAAL).

1. De afbeelding van een oppervlak Ψ_5 van den 5den graad met een dubbelkromme E van den 5den graad op een vlak Π, wordt gevormd door bovengenoemd complex S van vlakke kubische krommen. Met behulp van dit oppervlak Ψ_5 leidt men de volgende eigenschappen af[1]:

a. Het drievoudig punt U van Ψ_5 wordt in Π voorgesteld door 3 punten O_1, O_2, O_3; deze bepalen te zamen een net uit S.

b. De dubbelkromme E beantwoordt in Π aan een kromme Θ van den 6den graad met dubbelpunten in de basispunten A_1, A_2, A_3, A_4 en in de punten O_1, O_2, O_3. De punten van Θ zijn twee aan twee aan elkaar toegevoegd; dus Θ is hyperelliptisch. Op E bevinden zich 8 klempunten, welke overeenkomen met 8 punten ω op Θ.

c. De omhullende van de verbindingsrechten der toegevoegde punten van Θ is een kegelsnede Δ, die ingeschreven is in den driehoek $O_1\,O_2\,O_3$ en die Θ in 6 punten snijdt.

d. Op Ψ_5 bevinden zich *vijf* reeksen van kegelsneden en *vijf* reeksen van vlakke kubische krommen, die de kegelsneden aanvullen tot volledige vlakke doorsneden van Ψ_5. De krommen van een dezer laatste reeksen worden in Π afgebeeld door de rechten, die twee toegevoegde punten van Θ verbinden, dus door de raaklijnen van Δ.

e. De bitangentiaalvlakken (die een kegelsnede en een vlakke kubische kromme bevatten) van eenzelfde reeks omhullen een oppervlak van de 3de klasse en den 4den graad. De aanrakingskromme hiervan is van den 7den graad en gaat door de 8 klempunten van E. In Π komt hiermee overeen een kromme van den 5den graad c_5, de m. p. van de snijpunten der raaklijnen van Δ met de telkens daarbij behoorende kegelsnede door de basispunten. De kromme c_5 heeft dubbelpunten in A_1, A_2, A_3, A_4 en gaat door de 8 punten ω. *Zes* kegelsneden door A_1, A_2, A_3, A_4 raken aan de overeenkomstige

---

[1]) CAPORALI, *Sulla superficie del quinto ordine dotata di una curva doppia del quinto ordine*, Annali di Mat. (2), 7 of Memorie di geometria, p. 1.

raaklijnen van Δ; de raakpunten zijn afbeeldingen van parabolische punten van Ψ_6.

f. De kromme Θ heeft 32 raaklijnen met Δ gemeen; 8 daarvan zijn de raaklijnen in de punten ω; de andere zijn raaklijnen van Θ, die twee toegevoegde punten bevatten.

g. De parabolische kromme van Ψ_6 is van den graad 20 en beantwoordt in Π aan een kromme van den 12^{den} graad c_{12} met viervondige punten in A_1, A_2, A_3, A_4; c_{12} en c_6 snijden elkaar 28 maal; 12 snijpunten vallen in de 6 raakpunten van c_{12} en c_6; 16 liggen in de 8 punten ω, waar c_{12} dubbelpunten heeft.

2. Elk punt in Π is dubbelpunt van één kromme van S. De omhullende der dubbelpuntsraaklijnen van de nodale krommen, die hun dubbelpunt op een rechte l hebben, is van de 7de klasse [1]); deze heeft 14 raaklijnen met Δ gemeen, waaruit volgt, dat op l 14 punten liggen, waarvoor de nodale kromme, die in een dezer punten een dubbelpunt heeft, een dubbelpuntsraaklijn bezit, die aan Δ raakt. Gemakkelijk blijkt, dat tot deze 14 punten ook de 5 snijpunten van l en c_6 behooren. *De m.p. van de overige punten is dus een kromme* c_9 *van den* 9^{den} *graad,* welke in A_1, A_2, A_3, A_4 dubbelpunten bezit, en die de afbeelding is van de m.p. der buigpunten van de vlakke kubische krommen van Ψ_6, afgebeeld door de raaklijnen van Δ [2]). De m.p. is een kromme ϱ_{19} van den 19^{den} graad.

3. In verband met de laatste opmerking moet hieruit volgen, dat c_9 in de 8 punten ω raaklijnen heeft, die tevens raaklijnen aan Δ zijn. In deze 8 punten raken c_9 en Θ elkaar. De dubbelpuntsraaklijnen in A_1, A_2, A_3, A_4 zijn de raaklijnen uit die punten aan Δ.

Elke vlakke kubische kromme van Ψ_6 bezit 3 buigpunten B'_1, B'_2, B'_3, op eenzelfde rechte b' gelegen. Elke b' snijdt Ψ_6 nog in 2 punten P'_1, P'_2 zoodat het regelvlak door deze rechten gevormd het oppervlak Ψ_5, behalve in de m.p. der buigpunten, nog in een aanvullende kromme ϱ, de m.p. der punten P'_1, P'_2, moet snijden.

In Π liggen de afbeeldingen B_1, B_2, B_3 der punten B'_1, B'_2, B'_3 op een raaklijn aan Δ; de afbeeldingen P_1, P_2 der punten P'_1, P'_2 op de bijbehoorende kegelsnede door A_1, A_2, A_3, A_4. Op elke zoodanige kegelsnede kunnen niet meer dan twee punten P liggen. Is de m.p. k der punten P van den graad ξ en gaat ze η maal door elk der basispunten A_k, dan is dus $2\xi - 4\eta = 2$ of $\xi - 2\eta = 1$ (1).

[1]) Jan de Vries, *Nulstelsels, welke door lineaire stelsels van vlakke kubische krommen worden bepaald.* Versl. K. A. v. Wet., dl. XXVII, blz. 948.

[2]) Zie mijn mededeeling: *Ontaardingen in lineaire stelsels van vlakke kubische krommen.* Versl. K. A. v. Wet., dl. XXVII, blz. 791.

4. De krommen c_9 en c_5 snijden elkaar buiten de basispunten in 29 punten, waartoe de 8 punten ω behooren.

Nu snijden een kegelsnede k_2 en een kubische vlakke kromme k_3 van Ψ_5, gelegen in een vlak V, elkaar in 6 punten, waarvan 4 behooren tot de dubbelkromme E; de beide overige worden in Π afgebeeld door een puntenpaar Q_1, Q_2 van c_5. Is nu b.v. Q_1, tevens een punt van c_9, dan wil dit zeggen, dat op Ψ_5 het overeenkomstige punt Q'_1, snijpunt van k_2 en k_3, òf een buigpunt is van k_3 in V, òf een buigpunt is van de tweede kubische kromme k_3' (gelegen in een vlak W), die nog door Q_1' gaat. We kunnen dan de volgende gevallen onderscheiden:

a. Q_1' is buigpunt van k_3 in V. De drie buigpunten van k_3 liggen op een rechte door Q_1', welke k_2 nog in 1 punt snijdt. Q_1' is dus tevens een punt van ϱ, m.a.w.: er zijn een aantal punten in Π, waardoor de krommen c_5, c_9 en k tegelijkertijd gaan.

b. Q_1' is buigpunt van k_3' in W. Daar V raakvlak in Q_1' is, moet de buigraaklijn van k_3' in V liggen, en daar een der hoofdraaklijnen vormen; deze is dus òf raaklijn aan k_3 òf aan k_2.

α. Is de buigraaklijn tevens raaklijn in Q_1' aan k_3, dan snijdt deze zoowel k_2 als k_3 nog in een punt. De kegelsnede in W moet V in deze beide punten snijden, wat onmogelijk is, omdat twee kegelsneden van Ψ_5 elkaar niet snijden.

β. Is de buigraaklijn in Q_1' tevens raaklijn aan k_2, dan heeft k_3' in Q_1' twee punten met k_2 gemeen, d.w.z. dat in Π de raaklijn in Q_1 aan de kegelsnede door Q_1, A_k weer een raaklijn van Δ is.

Trekken we uit een punt O de raaklijnen aan de kegelsneden van den bundel (A_1, A_2, A_3, A_4), dan liggen de raakpunten op een kromme van den 3^den^ graad, die o.a. door de basispunten van den bundel gaat. Deze kubische kromme snijdt c_5 in $15 - 4.2 = 7$ punten, w. u. v. dat de omhullende der raaklijnen, in de snijpunten van c_5 met de kegelsneden daaraan getrokken, van de 7de klasse is, en dus met Δ 14 raaklijnen gemeen heeft.

Hiertoe behooren de 6 raaklijnen in de 6 punten, waar de kegelsneden en de overeenkomstige raaklijnen van Δ elkaar raken. (Zie 1*e*). Er zijn dus 8 snijpunten van c_9 en c_5, die geen punten van k zijn. Van de 21 snijpunten behooren er dus 13 tevens tot k, terwijl k verder geen snijpunten met c_5 kan bezitten.

Hieruit volgt $5\zeta - 8\eta = 13$ (2); welke vergelijking in verband met (1) $\xi = 9$ en $\eta = 4$ geeft. De kromme ϱ wordt dus afgebeeld als een kromme k_9 van den 9^den^ graad met 4-voudige punten in A_k. Ze is zelf van den 11^den^ graad.

5. De kegelsneden door A_k snijden op k_9 een g'_2 in, zoodat k_9 (van het geslacht 4) hyperelliptisch is; ϱ_{11} is het dus ook en de verbindingsrechten der overeenkomstige punten vormen een regelvlak R, waarvan de vlakke doorsneden rationaal zijn; want wordt ϱ_{11} uit een willekeurig punt op een vlak geprojecteerd, dan ontstaat een hyperelliptische c_{11} van het geslacht 4. Nu omhullen de verbindingsrechten van de g'_2 op een hyperelliptische kromme van den graad m, geslacht p, een rationale kromme van de klasse $m-p-1$, dus in ons geval een kromme van de klasse 6 [1]). De punten van deze omhullende komen nu één aan één overeen met punten van een vlakke doorsnede van R; die krommen zijn dan ook rationaal. Meteen blijkt uit de projectie, dat de graad van R *zes* bedraagt; R snijdt Ψ_5 in ϱ_{11} en ϱ_{19}. De dubbelkromme D van R_6 is van den 10^{den} graad.

6. De doorsnede van Ψ_5 en R_6 heeft dubbelpunten o.a. in de 30 snijpunten van E met R_6. Nu heeft ϱ_{19} 8 dubbelpunten in de klempunten van E; de 22 overige zijn snijpunten van ϱ_{19} en ϱ_{11} op E gelegen; in Π snijden c_9 en k_9 de kromme Θ elk in 22 punten, die toegevoegde punten zijn van Θ.

Verder heeft de doorsnede van Ψ_5 en R_6 dubbelpunten in de 13 punten, die afgebeeld worden als gemeenschappelijke punten van c_4, c_9 en k_9. In deze punten raken beide oppervlakken elkaar. Eindelijk ontstaan dubbelpunten in de 50 snijpunten van D met Ψ_5. Nu snijden c_9 en k_9 in Π, dus ϱ_{19} en ϱ_{11} op Ψ_5 elkaar nog in 36 punten. De overige 14 moeten werkelijke dubbelpunten van ϱ_{19}, dus ook van c_9 zijn. Door elk van deze laatste punten gaan 2 rechten van R_6; het zijn de punten, waar de beide kubische krommen van Ψ_5 van dezelfde reeks, een buigpunt bezitten.

Op het oppervlak Ψ_5 zijn voor elke reeks van kubische krommen 14 punten te vinden, waarin beide kubische krommen door die punten buigpunten bezitten; of ook:

Er zijn 14 punten, waarbij de hoofdraaklijnen daar ter plaatse de buigraaklijnen zijn van twee kubische krommen van eenzelfde reeks door dat punt; of eindelijk:

In Π zijn 14 punten, zoodanig, dat in het net van krommen door een dezer punten X uit S bepaald, de ontaardingen XA_1, XA_2, XA_3, XA_4 tot eenzelfden bundel behooren. [2])

---

[1]) Bertini, *La geometria delle serie lineari sopra una curva piana secundo il metodo algebrico.* Annali di Mat., (2), XXII, p. 894, p. 1.

[2]) Zie mijn mededeeling: Versl. Kon. Ac. v. Wet., dl. XXVII, p. 797 en 798.

Palaeontologie. — De Heer MOLENGRAAFF biedt eene mededeeling aan van den Heer J. WANNER: „*Ueber einige palaeozoische Seeigelstacheln* (*Timorocidaris gen. nov. und Bolboporites Pander*)".

(Mede aangeboden door den Heer MARTIN).

I. *Timorocidaris gen. nov.*

Die bis jetzt bekannten palaeozoischen Seeigelstacheln zeichnen sich im Vergleich zu den meso- und känozoischen durch eine bemerkenswerte Einförmigkeit aus. "As far as known, spines are very uniform in character within the species in the Palaeozoic, cases of marked deviation such as occur in some Cidaridae being almost unknown in these older types" sagt JACKSON [1]). Seeigelstacheln aus den permischen Ablagerungen der Insel Timor zeigen, dass dieser Satz für das jüngste Palaeozoikum nicht mehr als zutreffend gelten kann. Aber auch ausserhalb der einzelnen Art herrscht hier eine beträchtliche Mannigfaltigkeit der Typen, ähnlich wie bei den Krinoiden, Blastoiden und Korallen, die allerdings einen noch weit grösseren Reichtum an neuen und eigentümlichen Formen aufzuweisen haben.

Die Modifikationen, die bei den permischen Stacheln von Timor zu beobachten sind, fallen zum Teil in den Rahmen der Abänderungen, wie sie manche Cidariden zeigen. Wie dort erscheinen Gestalt und Skulptur der Stacheln innerhalb der gleichen Art in verschiedener Weise modifiziert, und wir wissen hauptsächlich durch Beobachtungen an rezenten Cidariden, dass diese Modifikationen im wesentlichen mit der Position der Stacheln an der Schale zusammenhängen. Fremdartiger ist die Modifikation des Gelenkes, das hier in einer Ausbildung erscheint, wie sie bisher noch bei keinem Seeigelstachel beobachtet worden ist.

Am bemerkenswertesten ist in dieser Hinsicht eine Seeigelart, deren Stacheln bei Basleo, der bekannten reichhaltigen Fundstätte permischer Versteinerungen auf Timor, zu den häufigsten und auffallendsten Fossilien gehören. Sie sind von mir und der Expedition MOLENGRAAFF's in mehreren Tausenden von Exemplaren gesammelt

---

1) JACKSON, R. T., Phylogeny of the Echini with a revision of palaeozoic species. Mem. of the Boston Soc. of Nat. Hist. Vol. 7, p. 78, Boston 1912.

worden, während von den hierzu gehörigen Asseln bis jetzt keine Spur entdeckt werden konnte. Ich schlage für dieselben den Namen *Timorocidaris sphaeracantha* vor.

Wie Tafelfig. 1*a*—*c* zeigt, handelt es sich zumeist um eigentümliche, knopfähnliche Stacheln mit einem annähernd halbkugelförmigen Körper, der auf der hemisphaeroidalen Oberseite gekörnt, auf der flachen Unterseite, die im allgemeinen senkrecht zur Längsachse des Stachels steht, glatt ist. Auf der Unterseite wächst ein kürzerer oder längerer Stiel oder Hals heraus, der unten durch drei Flächen spitz zugeschnitten wird. Das Bemerkenswerte ist nun, dass diese drei Flächen als Gelenkfacetten mit ausgesprochenem Krinoiden-Charakter ausgebildet sind. Jede Fläche (Tafelfig. 2) besteht aus einer segmentartigen Ligamentfläche und einer im Umriss dreiseitigen Muskelfläche, die von der ersteren durch ein Querriff getrennt wird. Die Ligamentfläche liegt oben (distal) und zeichnet sich durch eine deutliche schlitzförmige Ligamentgrube aus, die Muskelfläche unten (proximal) und wird durch eine fast oder ganz bis an das Querriff reichende Medianfurche halbiert.

Dieser Typus zeigt nun in der Gestalt, in der Skulptur und auch im Gelenk mannigfaltige Abänderungen, von denen hier nur die wichtigsten kurz besprochen werden sollen.

Bei der Betrachtung der Gestalt der Stacheln fällt am meisten auf, dass bei vielen (Fig. 5*a*-*b*) der Körper im Querschnitt nicht kreisrund, sondern an einer oder an mehreren Stellen seitlich mehr oder weniger abgestutzt ist. Das trifft für ca. $^2/_3$ aller vorliegenden Stacheln zu. Die Körnelung der Oberseite ist bei diesen im Umriss häufig dreiseitigen, manchmal auch vierseitigen oder polygonalen Stacheln auf den sphaeroidalen Teil der Körperoberfläche beschränkt und auf den seitlichen abgestutzten Flächen entweder unvollkommen oder garnicht ausgebildet. Die meisten Stacheln haben sich also in ihrem freien Wachstum gegenseitig behindert und dürften somit eine fast geschlossene Decke, einen wahren Panzer über der Schale gebildet haben, vergleichbar mit dem Stachelpanzer, den der bekannte lebende *Colobocentrotus Mertensii* trägt. Diese Stacheln waren unbeweglich oder in ihrer Beweglichkeit zum mindesten sehr beschränkt.

Andere Stacheln (Fig. 6 und 12) sind mehr oder weniger birn- oder keulenförmig; bei manchen (Fig. 7) tritt über dem halbkugelförmigen Körper scharf von diesem abgesetzt ein zweiter ähnlich gestalteter auf; bei wieder anderen wächst der halbkugelförmige Körper am distalen Ende zu einem spitzen Kegel aus.

Die Mannigfaltigkeit der Skulptur kommt am augenfälligsten durch das Auftreten von gekörnten und völlig glatten Stacheln (Fig. 3 und 11)

zum Ausdruck. Von 1768 näher untersuchten Stacheln erwiesen sich 1546 oder 87,4 % als gekörnt und 222 oder 12,6 % als glatt. Dass diese beiden Modifikationen keine verschiedenen Arten oder Varietäten repräsentieren, ist bei ihrer völligen Uebereinstimmung in allen übrigen Merkmalen als sicher anzunehmen. Es kann sich demnach bei den viel weniger häufigen glatten Stacheln, die mit den gekörnten auch durch Uebergänge verbunden sind, nur um eine durch die Position der Stacheln an der Schale bedingte Modifikation handeln. Döderlein [1]) hat gezeigt, dass bei der Mehrzahl der Cidariden auf den dem Buccalfelde zunächst stehenden Stacheln die Körnelung ihrer Oberfläche ganz allgemein mehr zurücktritt, sodass sie häufig ganz glatt werden. Es ist somit sehr wahrscheinlich, dass auch bei *Timorocidaris* die glatten Stacheln vorwiegend in der Umgebung des Buccalfeldes auftraten.

Eine andere skulpturelle Modifikation (Fig. 10*a b*) zeigt auf der Oberseite des Körpers anstatt einzelner Körner oder Pusteln ein unregelmässiges Netzwerk von Leisten, die rundliche oder verlängerte, grubenartige Vertiefungen umschliessen. Diese seltene Modifikation ist durch zahlreiche Uebergänge mit dem gekörnten Typus verbunden. Zu diesen Uebergangsformen gehört u.a. der in Fig. 13 abgebildete, auch gestaltlich modifizierte Stachel, der auch bemerkenswert ist, weil die Pusteln, kurzen Leisten und Vertiefungen der Oberseite auf der hohen becherartigen Seitenwand des Körpers von verschieden starken und langen Längsleisten und Furchen abgelöst werden.

Aehnliche, durch unregelmässige zellenartige Vertiefungen ausgezeichnete Skulpturen finden sich bei Seeigelstacheln nur selten, so z. Bsp. bei „*Cidaris*" *scrobiculata* Braun aus den St. Cassianerschichten. Man vergleiche insbesondere das von Bather [2]) in Fig. 339 auf Taf. XI abgebildete Exemplar, von dem gesagt wird: „The surface ... is covered with small deep pits irregularly distributed and having a granular border apparently of fused pustules". Aus diesen Worten geht klar hervor, dass nach Bather's Meinung die Wände, welche die Vertiefungen umgeben, durch eine *Verschmelzung* von Pusteln gebildet worden sind. Man kann jedoch auch annehmen, dass umgekehrt die Pusteln durch eine *Auflösung* der Wände in Pusteln entstanden sind und somit die zellige Skulptur die primäre und die körnige die sekundäre ist. Diese Auffassung dürfte vielleicht deshalb vorzuziehen sein, weil die zellige Skulptur bei keinem späteren Seeigelstachel mehr auftritt, wohl aber bei älteren Seeigeln, so

---

[1]) Döderlein, L., Die Japanischen Seeigel. I. Teil, 1887, p. 34.

[2]) Bather, F. A., Triassic Echinoderms of Bakony, Budapest 1909, p. 183.

bei dem permischen *Timorocidaris* und, wie wir unten sehen werden, sogar schon bei Stacheln aus dem Unter-Silur.

Eine dritte sehr häufige Abänderung der Skulptur (Fig. 6 und 12) kommt durch eine mehr oder weniger ausgesprochene Anordnung der Körner in parallele, gerade oder gebogene Querreihen zustande.

Von den verschiedenen Modifikationen des Gelenkes schliesst sich eine sehr enge an die Stacheln mit drei krinoidenähnlichen Gelenkfacetten, die weitaus am häufigsten sind, an. Es sind Stacheln mit nur zwei krinoidenähnlichen Facetten. Die Lage und Beschaffenheit dieser Facetten ist genau dieselbe wie bei den dreifacettigen Stacheln. An der Stelle der fehlenden dritten Facette verlängert sich die Aussenseite des kreisrunden Stieles geradlinig nach unten. Diese Modifikation ist nicht allzu häufig und in ihrer Bedeutung nebensächlich. Interessanter ist eine weitere Abänderung. Von 2422 genauer untersuchten Stacheln zeichnen sich 2150 oder 88.7 % durch krinoidenähnliche Gelenkfacetten aus; die übrigen besitzen am unteren Ende des Stachelkopfes eine konkave, mehr oder weniger tiefe Aushöhlung ähnlich wie ein normaler Seeigelstachel. Die Aushöhlung ist entweder ziemlich regelmässig schüssel- oder trichterförmig (Fig. 4*b*) oder in unregelmässiger Weise von einigen Furchen und Wülsten durchzogen (Fig. 5*b*) im Umriss gewöhnlich kreisrund, gelegentlich gerundet dreiseitig und hierdurch an den Umriss der drei Facetten der häufigsten Stacheln erinnernd. Der stielförmige Hals selbst ist wie bei den Stacheln mit krinoidenähnlichen Gelenkfacetten bei verschiedenen Individuen kürzer (Fig. 4*b*) oder länger (Fig. 13); er kann auch ganz fehlen (Fig. 5*b*), sodass die konkave Gelenkfläche nur von einem niedrigen Wall umgeben wird, der sie von der übrigen Unterseite des Stachels trennt. Die Modifikation mit einfachem konkaven Gelenk ist durch Uebergänge mit der durch drei krinoidenähnlichen Facetten ausgezeichneten verbunden. Diese Uebergangsformen (Fig. 8 und 9 *a—c*) zeigen, dass das einfache Gelenk morphologisch nicht den drei krinoidenähnlichen Facetten zusammen, sondern nur einer einzigen entspricht. Es kann daher das konkave Gelenk nur aus *einer* krinoidenähnlichen Facette bei gleichzeitiger Reduktion der beiden andern oder, wenn man umgekehrt eine Entstehung des krinoidenartigen Gelenkes aus dem konkaven annimmt, aus der konkaven Gelenkfläche nur *eine* krinoidenähnliche Facette hervorgegangen sein, während für die beiden übrigen eine Neubildung anzunehmen ist.

Wie ist nun das Zusammenvorkommen dieser beiden Gelenktypen bei ein und derselben Art zu verstehen? Zunächst mag bemerkt werden, dass die Annahme, dass die Stacheln mit krinoidenähnlichem Gelenk einerseits und mit konkavem Gelenk andererseits verschie-

denen Arten oder Varietäten angehören, als höchst unwahrscheinlich beiseite gelassen werden kann. Die Uebereinstimmung dieser beiden Gelenktypen in allen ihren übrigen Merkmalen, der Befund, dass auch die Abänderungen in der Gestalt und Skulptur bei beiden Gelenktypen genau dieselben sind, und schliesslich das schon erwähnte gelegentliche Vorkommen von Stacheln, die alle Uebergänge von dem einen Gelenktypus zum andern zeigen, sprechen bestimmt gegen eine solche Auffassung.

Die verschiedenartige Ausbildung des Gelenkes bei *Timorocidaris* lässt sich mit dem Zusammenvorkommen von gekerbten und glatten Hauptwarzen und dementsprechend mit dem Zusammenvorkommen von Stacheln mit gekerbtem und glattem Stachelkopf bei vielen fossilen Cidarisarten und bei manchen rezenten Arten von *Plegiocidaris, Tylocidaris, Dorocidaris* und *Leiocidaris* vergleichen. Nun ist nach DÖDERLEIN [1]) bei einer Reihe von *Plegiocidaris*arten, die sich durch gekerbte Hauptwarzen auszeichnen, das Vorkommen einer mehr oder weniger grossen Zahl von ungekerbten Hauptwarzen auf die obere Schalenhälfte beschränkt und auch von *Leiocidaris*, einer durch vorwiegend glatte Hauptwarzen ausgezeichneten Gattung, wird angegeben, dass es zumeist die dem Apicalfelde zunächst stehenden Hauptwarzen sind, die gekerbt sind. Man könnte daher daran denken, dass auch bei *Timorocidaris* die verschiedenen Gelenkmodifikationen mit der Stellung der Stacheln an der Schale in Beziehung zu bringen sind. Diese Auffassung scheint gestützt zu werden durch das Häufigkeitsverhältnis der beiden Gelenkmodifikationen. Denn von 2422 näher untersuchten Exemplaren besitzen 2150 oder 88,7 °/₀ krinoidenähnliche Gelenkflächen und 272 oder 11,3 °/₀ einfache konkave Gelenkflächen. Diese Zahlen stimmen auffallend genau mit denjenigen überein, die das Verhältnis zwischen gekörnten und glatten Stacheln bezeichnen. Gleichwohl ist diese Auffassung nicht haltbar, wie sich leicht feststellen lässt, wenn man die gekörnten und glatten Stacheln auf die Beschaffenheit ihres Gelenkes gesondert untersucht. Dabei ergibt sich nämlich, dass unter den gekörnten Stacheln 87,3 °/₀ und unter den glatten 87,8 °/₀ durch krinoidenähnliche Facetten und der Rest, also 12,7 bezw. 12,2 °/₀ durch konkave Gelenkflächen ausgezeichnet sind. Unter den glatten Stacheln aus der Umgebung des Buccalfeldes befindet sich also ein genau ebenso grosser Prozentsatz von Stacheln mit konkaver Gelenkfläche, wie unter den Stacheln der übrigen Schalenzonen.

Auch unter allen übrigen Modifikationen der *Timorocidaris*stacheln

---

1) l.c. p. 42 und 43.

ist keine einzige ausfindig zu machen, bei der nur einer der beiden Gelenktypen auftreten würde.

Es bleibt somit als wahrscheinlichste Annahme übrig, dass bei der gleichen *Timorocidaris*art in allen Schalenzonen unter einer überwiegenden Zahl von Stacheln mit krinoidenartigem Gelenk ein gewisser Prozentsatz von Stacheln mit konkavem Gelenk mehr oder weniger unregelmässig zerstreut auftritt. Die Art der Gelenkung ist labil.

Schwieriger ist es, zu ermitteln, welche Gelenkmodifikation wir als die primäre und welche als die sekundäre anzusehen haben. Ist das krinoidenähnliche Gelenk aus dem einfachen konkaven hervorgegangen oder umgekehrt?

Timorocidaris darf zweifellos als ein in sehr eigentümlicher Weise spezialisierter Typus gelten. Das Vorkommen einer überwiegenden Zahl seitlich abgestutzter Stacheln weist auf eine sehr geringe Beweglichkeit, wenn nicht Unbeweglichkeit dieser Stacheln hin. Diese Erscheinung dürfte wohl kaum als eine ursprüngliche gelten können, sie dürfte als eine Anpassung an die Lebensbedingungen auf einem Riff aufzufassen sein. Da nun auch die krinoidenähnliche Ausbildung des Gelenkes eine freie allseitige Beweglichkeit der Stacheln ausschliesst — je nach der Zahl der Facetten können sich die Stacheln in zwei oder drei Richtungen bewegen — so liegt es nahe, in der krinoidenähnlichen Ausbildung des Gelenkes und dem engen Zusammenschluss der Stacheln einen ursächlichen Zusammenhang zu sehen und anzunehmen, dass das krinoidenartige Gelenk aus einem einfachen konkaven entstanden ist, wobei die allseitige Beweglichkeit zugunsten einer besseren Verfestigungsmöglichkeit der schweren massiven Stacheln mit der Schale aufgegeben wurde. Wenn diese Auffassung die richtige ist, dann möchte man allerdings erwarten, dass die seitlich abgestutzten, garnicht oder nur äusserst wenig beweglichen Stacheln auch diejenigen sind, bei denen vorzugsweise das krinoidenartige Gelenk auftritt und dass umgekehrt die kreisrunden, in ihrem freiem Wachstum nach keiner Seite hin behinderten Stacheln, deren Gestalt auf keine Beschränkung der Beweglichkeit schliessen lässt, diejenigen sind, die hauptsächlich konkave Gelenkung zeigen. Wenn man das vorliegende Material daraufhin prüft, so ergibt sich, dass solche Beziehungen in keiner Weise bestehen. Bei den kreisrunden Stacheln sind beide Gelenkbildungen ebenso häufig wie bei den seitlich abgestutzten. So bietet das Material selbst allerdings keine Stütze für die Auffassung, dass die Ausbildung des krinoidenähnlichen Gelenkes bei *Timorocidaris* zu dem engen Zusammenschluss der Stacheln in Beziehung zu

bringen ist. Auch beim lebenden *Colobocentrotus* ist es trotz des Zusammenschlusses der Stacheln zu einer panzerartigen Decke zu einer von der normalen konkaven abweichenden Ausbildung der Gelenkfläche nicht gekommen.

Zum weiteren Vergleich mag nochmals die Kerbung der Hauptwarzen herangezogen werden, der DÖDERLEIN in seinem anregenden Werke über die Japanischen Seeigel ein besonderes Kapitel gewidmet hat. Er sagt[1]: „Die Frage, ob die Cidariden mit glatten oder die mit gekerbten Hauptwarzen den ursprünglichen Zustand darstellen, lässt sich nicht mit Sicherheit beantworten", hält es jedoch für sehr wahrscheinlich, „dass unabhängig voneinander auf verschiedenen Linien aus Formen mit gekerbten Warzen solche mit ungekerbten allmählich sich herausgebildet haben", oder m. a. W., „dass die Kerbung der Hauptwarzen ein Charakter ist, der bei den Cidariden auf verschiedenen voneinander unabhängigen Entwickelungslinien allmählich verloren gegangen ist". Die kompliziertere Gelenkverbindung wäre somit hier als der ursprüngliche Zustand, die einfachere als der spätere anzusehen. Ob wir diese Erfahrung auf die verschiedenen Ausbildungen des Timorocidarisgelenkes übertragen dürfen, lässt sich zur Zeit wohl nicht entscheiden. Immerhin scheint der Schluss, dass auch bei *Timorocidaris* die krinoidenartige Ausbildung des Gelenkes die primäre und die einfache konkave die sekundäre ist, eine gewisse und vielleicht sogar ebenso grosse Berechtigung zu besitzen wie die umgekehrte Annahme.

Wie dem aber auch sein mag, das Bemerkenswerte bleibt jedenfalls das Vorkommen eines Gelenktypus bei palaeozoischen Echiniden, der mit demjenigen gewisser Krinoiden vollkommen übereinstimmt. Es ist das ein neuer Konvergenzfall, der in die Reihe derjenigen Erscheinungen gestellt werden kann, die EIMER als „unabhängige Entwicklungsgleichheit" oder „Homöogenesis" bezeichnet. Denn der gleiche Charakter gelangt hier bei ganz verschiedenen Gruppen selbständig zur Ausbildung.

Die Art der Verbindung und Befestigung der *Timorocidaris*stacheln mit der Schale ergibt sich aus der Beschaffenheit des Stachelkopfes und der Gelenkfacetten. Die nach unten zugespitzte Form des mit den Gelenkfacetten besetzten Stachelkopfes und das Vorhandensein eines Querriffes in jeder Facette, das ein Widerlager erfordert, lässt darauf schliessen, dass der seitlich facettierte Stachelkopf nicht *auf*, sondern *in* dem Warzenkopf gesessen hat, wie es Textfig. 1 schematisch veranschaulicht.

---

[1]) l.c., p. 37, 38.

Die zu diesen Stacheln gehörigen Warzenköpfe müssen demnach eine der Form des Stachelkopfes annähernd entsprechende Vertiefung

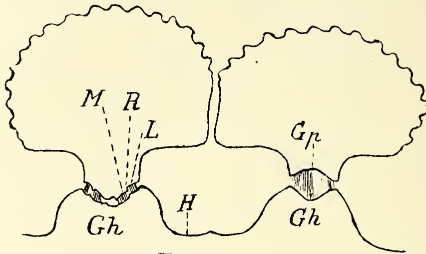


Fig. 1. Schematischer Längsschnitt durch zwei Stacheln von *Timorocidaris sphaeracantha* WANN. × 2. Links ein Stachel mit krinoidenartigen Gelenkfacetten, rechts ein Stachel mit einfachem konkaven Gelenk. *Gh*, Gelenkhöcker. *Gp*, Gelenk. *H*, Warzenhof. *M*, Muskelfläche mit der unteren Muskelschicht. *L*, Ligamentfläche mit der oberen Muskelschicht. *R*, Querriff.

besessen haben und auch sehr gross gewesen sein. Zur Anheftung der Muskeln dienten ausser den Muskelflächen wahrscheinlich auch die Ligamentflächen. Nachdem jetzt von HAMANN[1]) u.a. bei den Armgliedern rezenter Krinoiden auch die dorsalen Fasern als echte Muskelfasern gedeutet werden, scheint mir diese Annahme die zutreffendste zu sein. Es wäre demnach eine innere (untere) und äussere (obere) Muskelschicht und somit eine, allerdings nur äussere Aehnlichkeit mit der Muskulatur eines normalen Seeigelstachels vorhanden, wo diese bekanntlich gleichfalls aus einer äusseren und einer inneren Schicht besteht, die den Gelenkkopf wie ein doppelter Mantel umgibt. (Siehe Textfig. 2).

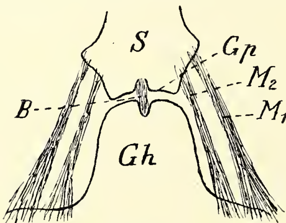


Fig. 2. Schematischer Längsschnitt durch eine Stachelbasis *S* und den Gelenkhöcker *Gh* eines normalen Seeigelstachels. M_1, M_2, äusserer und innerer Muskelmantel. *B*, Bindegewebesubstanz. Vereinfacht nach LUDWIG-HAMANN, Seeigel in BRONN's Klassen und Ordnungen des Tierreichs.

Auch bei der durch eine konkave Gelenkfläche ausgezeichneten Stachelmodifikation von *Timorocidaris* muss die Gelenkfläche zur

[1]) BRONN's Klassen und Ordnungen des Tier-Reichs. II. Bd. 3 Abtlg. Echinodermen, p. 1463. Leipzig 1905.

Anheftung der Muskulatur gedient haben. Denn ausserhalb des flachen Randes, der die Gelenkfläche umgibt, ist kein Platz für die Befestigung von Muskeln, wie die Oberflächenbeschaffenheit des Halses zeigt. Dementsprechend ist auch über diesem Rande keine Spur eines Ringes vorhanden. Diese konkave Gelenkfläche lässt sich daher nicht ohne weiteres vergleichen mit der Gelenkpfanne am unteren Ende eines normalen Seeigelstachels, wo sich die Stachelmuskulatur bekanntlich zwischen dem Ring und dem unteren Rande, der die vertiefte Gelenkfläche umgibt, anheftet. Der glatte Rand, der bei *Timorocidaris* die konkave Gelenkfläche umgibt, entspricht daher dem Ringe und nicht dem unteren Rande des normalen Seeigelstachels; er entspricht ferner dem oberen Rande der Ligamentfläche bei den *Timorocidaris*stacheln mit krinoidenähnlichen Facetten, wie die schon oben besprochenen Uebergangsformen zwischen den beiden Gelenkmodifikationen von *Timorocidaris* zeigen.

Die gleiche Gelenkausbildung wie bei der durch eine konkave Gelenkfläche ausgezeichneten Stachelmodifikation von *Timorocidaris* treffen wir u. a. bei den Stacheln von *Bothriocidaris* und auch bei mesozoischen Cidariden noch gelegentlich an. So sagt Quenstedt [1]) von den Stacheln von *Cidaris elegans* aus dem weissen Jura: „Einzelne Individuen (Taf. 62 Fig. 8) haben keine Spur eines Halsringes", und von *Cidaris coronatus*: „Besonders hervorzuheben sind die Gelenkgruben ohne Gelenkkopf, bloss mit scharfem Rande". Auch bei *Cidaris marginatus*, *florigemma* u. a. kommen nach Quenstedt Stacheln vor, die des Gelenkkopfes ermangeln.

Die starke Ausbreitung der glatten Unterseite der meisten *Timorocidaris*stacheln lässt auf grosse Warzenhöfe schliessen. Diese Warzenhöfe dürften zumeist ineinander geflossen und die Scrobicularringe, soweit solche überhaupt vorhanden waren, vielfach unterbrochen gewesen sein, da die meisten Stacheln sich gegenseitig berührten und zum Teil dicht aneinander geschlossen waren. Dazu kommt noch die schon erwähnte grosse Ausbildung der Hauptwarzen. Das sind alles Merkmale, durch die sich nach Döderlein [2]) die heute lebenden Cidariden in jugendlichem Alter auszeichnen; sie können deshalb als primitive Merkmale aufgefasst werden. Auch die knopfförmige Gestalt der Stacheln ist ein primitives Charaktermerkmal, wie die Ontogenie der Cidariden zeigt. „A young spine of a cidarid is short, broad, and distally rounded and reminds one of the character of the spines of Colobocentrotus", sagt Jackson. [3]) Als weitere Merk-

[1]) Quenstedt, F. A., Petrefaktenkunde Deutschlands. Echiniden, p. 41 und 50.

[2]) l.c. p. 27.

[3]) l.c. p. 77.

male, die wahrscheinlich als ursprüngliche anzusehen sind, sind schliesslich noch die eigentümliche Ausbildung des Gelenkes, insbesondere auch das Fehlen eines Ringes und das gelegentliche Auftreten einer netzartigen Skulptur an Stelle der Körnelung zu nennen.

II. *Bolboporites Pander.*

Die *Timorocidaris*stacheln geben uns in mehrfacher Hinsicht den Schlüssel für das Verständnis der von PANDER [1]) schon 1830 unter dem Namen *Bolboporites* beschriebenen eigentümlichen Fossilien aus dem Unter-Silur von Russland, deren wahre Natur bis jetzt nicht richtig erkannt worden ist.

Die PANDER'schen Bolboporiten [2]) (Fig. 14 und 15) sind bekanntlich mehr oder weniger kreiselförmige, halbkugelförmige oder stark abgeplattet-kugelige, aus spätigem Kalk bestehende massive Körper. Die äussere Oberfläche dieser Körper ist mit eigentümlichen zelligen, unregelmässig eckigen oder abgerundeten, nur wenig tiefen Grübchen versehen, die umso länger und breiter werden, je mehr sie sich der Unterseite des Körpers nähern. Die Unterseite ist glatt und zeigt in der Mitte oder noch häufiger dem Rande genähert eine kleine Grube, zuweilen auch noch einige weitere unregelmässige Eindrücke.

Nach PANDER stehen die Bolboporiten am nächsten den Dactyloporen also den früher für Foraminiferen gehaltenen Kalkalgen. BRONN 1848 [3]) bezeichnete *Bolboporites* als „*Bryozoorum foss. gen. Calamoporae affine*". Die meisten späteren Autoren haben diese Gattung zu den tabulaten Korallen, zumeist in die Nähe von *Favosites* gestellt, so MILNE EDWARDS und HAIME 1852 [4]), DE FROMENTEL 1858 [5]), EICHWALD 1860 [6]), ZITTEL 1879 [7]) und QUENSTEDT 1881 [8]), letzterer allerdings mit grosser Reserve, da diese tabulate Koralle „aus spätigem Kalk besteht, wie wir es bei Stacheln von Echinodermen zu finden gewohnt sind." BRÖGGER 1882 [9]) hielt die Stellung dieses rätselhaften Gebildes

[1]) PANDER, Beiträge zur Geognosie Russlands 1830, p. 107.

[2]) Die besten Beschreibungen und Abbildungen finden sich bei PANDER (l.c.), EICHWALD (Lethaea rossica) und QUENSTEDT (Petrefaktenkunde Deutschlands, Echiniden).

[3]) BRONN, H. G., Index palaeontologicus, p. 170.

[4]) MILNE EDWARDS and J. HAIME, Monogr. des Polypiers fossiles des terrains paléozoiques, p. 246.

[5]) DE FROMENTEL, E., Introduction a l'étude des Polypiers fossiles, p. 269.

[6]) EICHWALD, Lethaea rossica, I, p. 495.

[7]) ZITTEL, K A , Handbuch der Paläontologie I. Bd. 2. Lfg . p. 236.

[8]) QUENSTEDT, F. A., Petrefaktenkunde Deutschlands I. Abtlg. 6. Bd. Die Röhren- und Sternkorallen, p. 58.

[9]) BRÖGGER, W. C., Die silurischen Etagen 2 und 3 im Kristianiagebiet und auf Eker, p. 43.

für noch ganz unermittelt. Erst LINDSTRÖM ist 1883[1]) als erstei mit Bestimmtheit für die Echinodermen-Natur dieses Fossils eingetreten, indem er sagt: „There can be no doubt left, that the fossils commonly named Bolboporites are neither corals nor bryozoa, but, as is evidently shown by their intimate structure, parts of the skeleton of some Echinodermatous animal, possibly some unknown starfish, amongst the recent ones of which blunt loosely affixed spines of nearly the same appearence often occur". 1888 spricht LINDSTRÖM[2]), worauf mich Herr G. HOLM in freundlicher Weise aufmerksam machte, nochmals von *Bolboporites* als „Fragments of some unknown Echinoderm, as shown by its intimate, characteristic structure". Auch JAEKEL und VON WOEHRMANN 1899[3]) sind sich über die Echinodermennatur dieses Fossils im Klaren gewesen. VON WOEHRMANN war jedoch merkwürdigerweise geneigt anzunehmen, dass die Bolboporiten im Innern der Theca zweier Chirocrinusarten ihren Platz hatten, wozu JAEKEL bemerkt: „Ich weiss nicht recht, welchen Platz und welche Funktion ein solcher massiger Körper im Innern der Theca gehabt haben soll. In Betracht könnte wohl nur die Möglichkeit kommen, dass diese Körper ursprünglich sehr porös als innere Madreporenfilter funktionierten. Die hufeisenförmige Narbe, die sich bei ihnen auf der einen flachen Seite findet, entspricht etwa in Form und Grösse der äusseren Oeffnung des primären Steinkanales und könnte diesem also innen angesessen haben als Eingangsoeffnung in den Filter".

Seitdem scheint dieses interessante und merkwürdige Fossil ganz in Vergessenheit geraten zu sein. Es wird in keinem neueren Lehrbuche der Palaeozoologie erwähnt. Da die Bolboporiten in den Sammlungen weit verbeitet sind, kann es sich nicht um sehr selten vorkommende Fossilien handeln. Nach BRÖGGER sind sie im Kristianiagebiet im oberen Teil des Expansus-Schiefers „überall ganz häufig". Massenhaft kommen sie indes, wie mir Herr G. HOLM in Stockholm auf meine Anfrage in freundlicher Weise mitgeteilt hat, nach seinen Erfahrungen wohl nirgends vor.

Die Bolboporiten liegen überall in Unter-Silur. Sie sind besonders in der Gegend von St. Petersburg bei Zarskoje, Pulkowa, Ropscha, am Lynnofluss bei Koltschanovo (Kalkschanovo) und an anderen Stellen im Orthocerenkalk und im oberen Teil des Glaukonitkalk-

[1]) LINDSTRÖM, G., Index to the generic names applied to the corals of the palaeozoic formations. Bihang till K. Svenska Vet.-Akad. Handl. Bd. 8, Nr. 9, p. 7.

[2]) LINDSTRÖM, G., List of the fossil faunas of Sweden. I. Cambrian and Lower Silurian, p. 10. Stockholm 1888.

[3]) JAEKEL, O., Stammesgeschichte der Pelmatozoen, p. 246. Fussnote.

steins verbreitet[1]). In Schweden finden sie sich nach LINDSTRÖM (1888, l.c.) im „Lower Gray Orthoceratite Limestone" und im „Chasmops Limestone", im Kristianiagebiet, wie erwähnt, im oberen Teil des vorwiegend kalkigen „Expansus-Schiefers". Auf Irland scheinen sie in der Landschaft Waterford im höchsten Teile der Etage 2 der „Tramore Limestone Series" vorzukommen[2]).

Ich glaube nun, diese Fossilien mit Bestimmtheit als Seeigelstacheln ansprechen zu können.

Unter den Merkmalen der Gattung *Bolboporites* ist die zellige Beschaffenheit der äusseren Oberfläche zweifellos dasjenige, das früher für die Deutung dieses Fossils als tabulate Koralle oder Bryozoe den Ausschlag gegeben hat. QUENSTEDT und besonders LINDSTRÖM haben erkannt, dass eine solche Deutung an der spätigen Natur der Bolboporiten ohne weiteres scheitern muss. Eine Erklärung für die eigentümliche Oberflächenstruktur haben sie indes nicht geben können. Durch das Auftreten einer ganz ähnlichen Skulptur bei manchen Stacheln von *Timorocidaris sphaeracantha* und bei den schon oben erwähnten Stacheln von *„Cidaris" scrobiculata* BRAUN ist das Vorkommen zelliger Skulpturen auch bei Seeigelstacheln erwiesen und steht also mit der Deutung der Bolboporiten als Seeigelstacheln nicht im Widerspruch. Der hauptsächlichste, aber unwesentliche Unterschied, der sich zwischen der Skulptur der Bolboporiten und derjenigen der genannten permischen und triadischen Stacheln ausfindig machen lässt, ist der, dass bei *Bolboporites* die Wände, welche die Vertiefungen umgeben, ganz glatt sind und abgesehen von den Stellen, wo sich die Wände benachbarter Zellen vereinigen, keine Körner oder Pusteln erkennen lassen. Das würde für die oben geäusserte Auffassung sprechen, dass die Netzskulptur ein ursprünglicher Zustand ist, und dass aus ihr die Körnelung durch Auflösung der Wände in Körner hervorgegangen ist. Vielleicht tritt die zellige Skulptur bei den ältesten Seeigelstacheln überhaupt häufiger auf, als es heute den Anschein hat. Es sei hier kurz auf die Fossilreste hingewiesen, die EICHWALD[3]) als Seeigelstacheln beschrieben und abgebildet hat mit dem Bemerken, dass sie wahrscheinlich zu seinem *Bothriocidaris globulus* gehören. Zwar hat später FR. SCHMIDT[4])

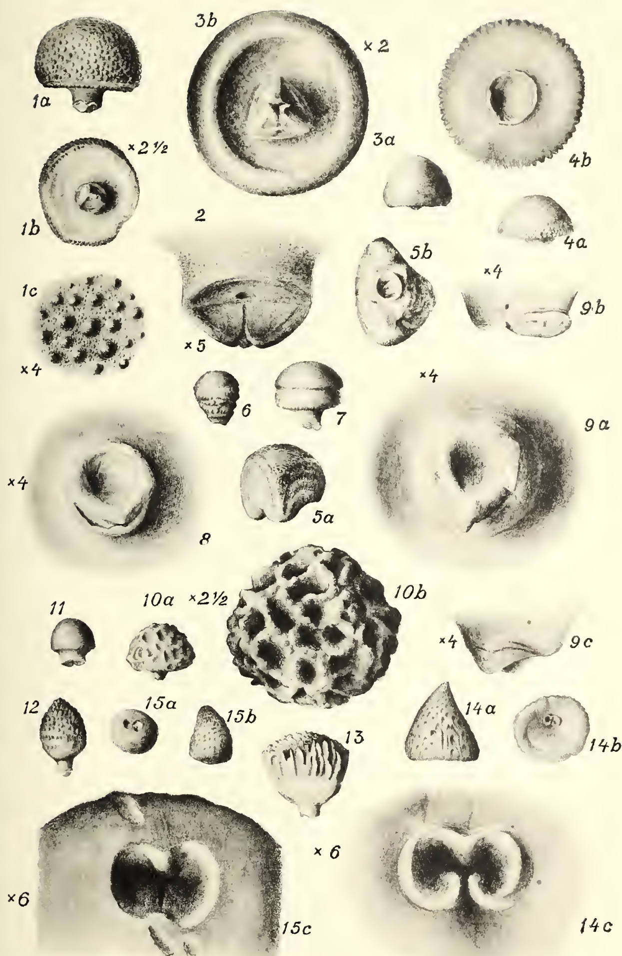
---

[1]) SCHMIDT, F., On the Silurian strata of the Baltic provinces of Russia. 1882. Quart. Journ. of the Geol. Soc. Vol. XXXVIII, p. 519.

[2]) REED, F. R. C., The lower palaeozoic bedded rocks of county Waterford. Quart. Journ. Geol. Soc. Vol. LV, p. 732. 1899.

[3]) EICHWALD, Lethaea rossica, Bd. I p. 655, Tab. XXXII, fig. 23 *a*, *b*. Stuttgart 1860.

[4]) SCHMIDT, FR., Ueber einige neue und wenig bekannte baltisch-silurische



Timorocidaris und Bolboporites.

HELIOTYPIE, VAN LEER, AMST

gezeigt, dass die Stacheln von *Bothriocidaris globulus* eine ganz andere Beschaffenheit besitzen, und dass die von EICHWALD als Stacheln zu dieser Art citierten Stücke von Pulkowa nichts damit zu tun haben. Ob sie jedoch, wie SCHMIDT meint, eher als kleine Bryozoen anzusehen sind, scheint mir noch recht zweifelhaft zu sein. Nach der ausführlichen Beschreibung und den Abbildungen EICHWALD's scheinen alle Merkmale für einen Seeigelstachel mit zelliger Oberflächenstruktur zu sprechen. Leider fehlt mir das Material, um diese Frage entgiltig zu entscheiden.

Für das Verständnis der Bolboporitenskulptur als Seeigelstachelskulptur ist ferner von Belang, dass die einzelnen Zellen umso länger und grösser werden, je mehr sie sich der Unterseite nähern, eine Erscheinung, die, wie oben gezeigt wurde, in ganz ähnlicher Weise bei einigen Stacheln von *Timorocidaris* auftritt; ferner, dass „die Zellen häufig", wie schon PANDER bemerkt, „in einer gewissen Ordnung aneinandergereiht erscheinen, indem sie in konzentrischen einander berührenden Kreisen liegen", eine Anordnung, zu der auch die Körner bei vielen Seeigelstacheln neigen.

Schliesslich ist auch die glatte Beschaffenheit der Unterseite ein Merkmal, das, wie die glatte, flache Unterseite der *Timorocidaris*-Stacheln zeigt, gleichfalls für einen Seeigelstachel spricht. So lässt sich also die Oberfläche der Bolboporiten nach allen ihren Eigentümlichkeiten als Seeigelstacheloberfläche auffassen.

Noch wichtiger ist das Vorhandensein einer echten Gelenkfläche auf der Unterseite der Bolboporiten. Sie ist von den meisten Autoren zwar bemerkt, aber nur als „Grube" oder „Vertiefung" angesprochen worden. Selbst von einem so ausgezeichneten Beobachter wie QUENSTEDT, der übrigens, wie alle übrigen Forscher mit Ausnahme von PANDER die Bolboporiten mit ihrer Spitze nach unten abbildet, wird sie mit der Bemerkung abgetan: „Die Oberseite hat eine grosse, schwer zu reinigende Grube". Der richtigen Deutung am nächsten ist auch hier schon PANDER gekommen, indem er sagt, dass die Grube daraufhin zu weisen scheint, dass die Unterseite der Bolboporiten „vielleicht auf einem Stiele getragen wurde".

An mehreren gut erhaltenen Exemplaren (Fig. 14 *a*—*c*) des Bonner Museums vom Flusse Lynno bei Koltschanovo (Gouvernement St. Petersburg) auf die mich Herr Prof. STEINMANN in freundlicher Weise aufmerksam gemacht hat, zeigt diese Grube folgende Beschaffenheit: Im Umriss ist sie verlängert elliptisch, in der Mitte jedoch eingeschnürt, sodass sie in zwei mehr oder weniger gleiche

Petrefacten. Mém. de l'Acad. imp. des Sciences de St.-Pétersbourg. VII. sér. t. XXI, N⁰. 11, p. 41. 1874.

Hälften zerfällt. Soweit die Stücke im Querschnitt nicht vollkommen kreisrund sind, ist die längere Achse der Grube zu dem grössten Querdurchmesser des Stachels annähernd parallel. Die Grube ist in der Regel von einem niedrigen Wall umgeben, ähnlich wie die konkave Gelenkfläche solcher *Timorocidaris*-Stacheln, bei denen der Hals und der Stiel sehr stark verkürzt ist. (Vgl. Fig. 4 *a*, *b*). Dieser Wall kann demnach als ein stark verkürzter oder noch unvollkommen entwickelter stielförmiger Hals aufgefasst werden. Auf einer Seite wird er da, wo er eingeschnürt ist, von einer schlitzartigen Furche unterbrochen; auf der entgegengesetzten Seite, die bei einer excentrischen Lage der Grube zugleich diejenige ist, die dem Rande der Unterseite genähert ist, zieht sich von der Einschnürung des Walles ein schwacher Rücken in die Tiefe der Grube hinab, ohne jedoch den Schlitz zu erreichen. Bei anderen Exemplaren (Fig. 15) fehlt der Wall, und der Schlitz liegt in der Tiefe der Grube. Es ist selbstverständlich, dass eine so ausgesprochen bilateral symmetrische Ausbildung des Gelenkes nur eine Bewegung in zwei diametral entgegengesetzten Richtungen erlaubte.

Die merkwürdige Beschaffenheit dieser Vertiefung konnte in der Tat kaum für einen Seeigelstachel sprechen, solange eine von der normalen wesentlich abweichende Ausbildung der Gelenkfläche von keinem Seeigel bekannt war. Zwar hat schon SCHULTZE 1866 [1]) seine Gattung *Xenocidaris* auf die abweichende Bildung der Gelenkfläche dieser in Eifeler Mittel-Devon vorkommenden Stacheln gegründet. Bei *Xenocidaris* zeigt sich „statt der knopfförmigen Verdickung der Basis eine concave perforierte Gelenkfläche, jedoch ist dieselbe nicht gleichmässig eingesenkt, sondern stark ausgekerbt, sodass der Stachel sattelartig auf dem ihm entsprechenden Tuberkel aufruht". Diese Gelenkbildung ist jedoch bei weitem nicht so aberrant wie diejenige von *Bolboporites*. Sie scheint mir zwischen dem Gelenktypus, wie ihn die *Timorocidaris*stacheln mit konkavem Gelenk zeigen, und demjenigen der normalen Seeigelstacheln zu stehen.

Die *Timorocidaris*stacheln zeigen nun zum erstenmal, dass bei palaeozoischen Seeigeln auch andere, von der normalen stark abweichende Gelenkbildungen möglich sind. Es liegt somit kein Grund mehr vor, der gegen die Deutung der Bolboporitengrube als Gelenkgrube sprechen könnte. Die richtige Deutung dieser Grube wurde vielleicht auch durch ihre wenig konstante Lage erschwert. Die Grube liegt nämlich bald in der Mitte der Unterseite, bald mehr oder weniger excentrisch dem Rande genähert. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich

[1]) SCHULTZE, Monographie der Echinodermen des Eifler Kalkes, p. 14.

jedoch, dass die Lage der Grube auf der Unterseite keineswegs eine willkürliche ist. In der Mitte liegt sie bei den mehr oder weniger radialsymmetrischen Bolboporiten (*B. semiglobosa* und *B. mitralis*), exzentrisch stets bei den hornförmig gekrümmten (*B. uncinata*) und zwar so, dass sie sich stets nach derjenigen Richtung verschiebt, nach der sich die distale Spitze des Bolboporiten krümmt. Verbindet man die distale Spitze mit der Gelenkfläche durch eine Gerade, so steht diese letztere mehr oder weniger senkrecht auf der durch die Peripherie des Stachels gelegten Ebene.

PANDER hat unter den ihm vorliegenden Bolboporiten auf Grund der äusseren Gestalt der Körper und der Grösse der Zellen vier Formen (*B. semiglobosa, triangularis, uncinata, mitralis*) unterschieden. EICHWALD vereinigte diese in einer einzigen Art (*B. mitralis*). Dass er damit das Richtige getroffen hat, dürfte jetzt kaum mehr zweifelhaft sein, nachdem wir glauben, den Nachweis erbracht zu haben, dass es sich bei den Bolboporiten um Seeigelstacheln handelt. Es liegt jetzt nahe, die PANDER'schen Formen als Stachelmodifikationen aufzufassen, die am gleichen Individuum in verschiedenen Schalenzonen auftraten und anzunehmen, dass der PANDER'sche *B. mitralis* vielleicht vorwiegend auf die Umgebung des Apicalfeldes, die semiglobose Form auf die Umgebung des Buccalfeldes beschränkt war, während die beiden übrigen Formen (*B. uncinata* und *triangularis*) Stacheln der dazwischen liegenden Schalenzonen sind. Dass sich, wie PANDER sagte, „nicht viele Uebergänge von der einen Form zur andern finden lassen", steht mit der Deutung dieser Formen als verschiedene Modifikationen derselben Stachelart nicht in Widerspruch. Der EICHWALD'sche *B. stellifer* dürfte hingegen einer von *B. mitralis* verschiedenen Art angehören.

Die Tatsache, dass bis jetzt noch nie eine Assel der Bolboporitenschale gefunden wurde, kann selbstverständlich nicht als Einwand gegen die Deutung der Bolboporiten als Seeigelstacheln vorgebracht werden. Das Gleiche ist, wie oben bemerkt, bei den *Timorocidaris*- und vielen anderen Seeigelstacheln der Fall. Es sei nur an *Xenocidaris* aus dem Mittel-Devon der Eifel und an die zahlreichen Stacheln aus der oberen Trias von St. Cassian und vom Bakony erinnert.

Zusammenfassung.

Als wesentlichste Ergebnisse der vorangehenden Ausführungen sind hervorzuheben:

Seeigelstacheln sind im Palaeozoikum in einer grösseren Mannig-

faltigkeit der Typen vertreten, als man dies bisher annehmen konnte.

Auch innerhalb der Art treten im Palaeozoikum schon dieselben mannigfaltigen Modifikationen wie bei manchen späteren Cidariden auf.

Zu diesen Abänderungen der Gestalt und Skulptur gesellt sich bei *Timorocidaris sphaeracantha* gen. nov. et sp. nov. aus dem Perm von Timor eine sehr bemerkenswerte Modifikation des Gelenkes. Bei den meisten Stachelindividuen dieses neuen Typus besteht das Gelenk aus drei Facetten von ausgesprochenem Krinoiden-Charakter, eine Ausbildung, wie sie bisher von keinem andern Seeigel bekannt geworden ist; bei anderen, weniger häufigen Individuen ist eine einfache konkave Gelenkfläche vorhanden, die nicht mit der Gelenkpfanne am unteren Ende eines normalen Seeigelstachels verglichen werden kann.

Die unter dem Namen *Bolboporites* beschriebenen Fossilien aus dem Unter-Silur von Russland und Skandinavien sind als Seeigelstacheln zu deuten. Es sind somit die ältesten Echinidenreste, die wir kennen. Die auffallende zellige Oberflächenskulptur der Bolboporiten steht mit dieser Deutung durchaus im Einklang. Sie ist als altertümliche, auch noch in der Trias vorkommende Stachelskulptur anzusehen. Die Grube auf der Unterseite der Bolboporiten ist eine echte Gelenkgrube und als ein weiterer neuer Typus der Gelenkbildung bemerkenswert.

Bei den palaeozoischen Seeigelstacheln kommen somit verschiedene Gelenkbildungen vor. Als solche sind zu nennen: 1. Das Bolboporitengelenk; 2. das Krinoidengelenk (bei *Timorocidaris*); 3. das konkave Gelenk bei Stacheln ohne Ring und ohne Verdickung des Stachelkopfes (*Timorocidaris, Bothriocidaris* u.a.); 4. das Xenocidarisgelenk; 5. das konkave (normale) Gelenk mit oder ohne Kerbung des unteren Randes an Stacheln mit verdicktem Stachelkopf und mit Ring (*Archaeocidaris* u.a.). Für die beiden ersten Typen ist bezeichnend, dass sie nur eine beschränkte Beweglichkeit in wenigen Richtungen, für die übrigen, dass sie eine allseitige Beweglichkeit gestatten. Die Gelenkbildung war somit bei den palaeozoischen Seeigeln noch nicht so konsolidiert wie das bei den späteren Seeigeln der Fall ist. Die Natur hat ursprünglich auf verschiedene Weise versucht, die Stacheln mit der Schale zu verbinden, aber doch unfähig, die Art der Gelenke unbegrenzt abzuändern, hat sie in zwei verschiedenen Tiergruppen die gleiche Form der Gelenkflächen hervorgebracht.

TAFELERKLÄRUNG.

Fig. 1—13. *Timorocidaris sphaeracantha* gen. nov. et spec. nov. aus dem Perm von Basleo, Insel Timor.

Fig. 1. Häufigster Stacheltypus mit gekörnter Oberfläche und krinoidenartigen Gelenkfacetten. *a.* Von der Seite. *b.* Von der Unterseite. Nat. Gr. *c.* Skulptur der Körperoberfläche ⨯ 4.

Fig. 2. Gelenkfacette ⨯ 5.

Fig. 3. Glatter Stachel mit ausgehöhlter Unterseite und verkürztem Hals. *a.* Von der Seite. Nat. Gr. *b.* Von der Unterseite ⨯ $2^1/_2$.

Fig. 4. Stachel mit konkaver Gelenkfläche. *a.* Von der Seite. Nat. Gr. *b.* Von der Unterseite ⨯ $2^1/_2$

Fig. 5. Seitlich abgestutzter Stachel. Nat. Gr. *a.* Von der Seite. *b.* Von der Unterseite.

Fig. 6. Keulenförmiger Stachel. Körner in parallelen Querreihen angeordnet. Von der Seite. Nat. Gr.

Fig. 7. Fast glatter Stachel mit eingeschnürtem Körper. Von der Seite. Nat. Gr.

Fig. 8. Mittlere Partie eines Stachels von der Unterseite mit dem Gelenk. ⨯ 4 Zeigt vom Beschauer abgewandt eine grosse konkave Gelenkfläche, dem Beschauer zugewandt zwei unvollkommen krinoidenähnliche Facetten.

Fig. 9. Stachelkopf. ⨯ 4. *a.* Von der Unterseite. Zeigt eine grosse konkave Gelenkfläche und zwei seitliche, unvollkommen krinoidenähnliche Facetten. *b* und c. Letztere von der Seite (spiegelbildlich) gesehen.

Fig. 10. Stachel mit zelliger Oberflächenskulptur. *a.* Von der Seite. N. Gr. *b.* Von oben ⨯ $2^1/_2$.

Fig. 11. Kleiner glatter Stachel mit dickem Hals.

Fig. 12. Birnförmiger Stachel mit ± parallelen Körnerreihen.

Fig. 13. Stachel mit seitlich stark verlängert-zelliger Oberflächenskulptur.

Fig. 14—15. *Bolboporites mitralis* Pander aus dem russischen Unter-Silur.

Fig. 14. Vom Lynnofluss bei Koltschanovo. *a.* Von der Seite. *b.* Von der Unterseite. Nat. Gr. *c.* Gelenk auf der Unterseite ⨯ 6.

Fig. 15. Von Pulkowa. *a.* Von der Seite. *b.* Von der Unterseite. Nat. Gr. *c.* Gelenk auf der Unterseite ⨯ 6.

Die Originale zu den Figuren 6 und 13 befinden sich in der Sammlung Molengraaff's in der Technischen Hochschule Delft, alle übrigen im geolog. pal. Museum der Universität Bonn.

Dierkunde. — De Heer VAN RIJNBERK biedt een mededeeling aan van den Heer J. BRAMSON, over: *„Proefondervindelijk bewijs voor de actieve dilatatie van dwarsgestreept spierweefsel."* (Naar onderzoekingen verricht in het Physiologisch Laboratorium der Universiteit te Amsterdam).

(Mede aangeboden door den Heer ZWAARDEMAKER).

We zijn gewoon waar te nemen, dat een spier na afloop harer samentrekking haar oorspronkelijke lengte herkrijgt door mechanische invloeden van buitenaf. In situ dus door samentrekking of tonus van antagonisten, en buiten het lichaam door de zwaartekracht, eventueel door rekkende gewichten.

In 1871 bracht LUCIANI [1]) de vraag op den voorgrond of de dilatatie van een spier een actief proces was. Hij wilde n. l. de diastole van het hart voor een deel verklaren door de actieve dilatatie van het myocard.

Dat weefsel actief zou dilateeren behoeft ons in het geheel niet te bevreemden, wanneer we bijv. maar denken aan de vorming van pseudopodiën bij amoeben en leucocyten.

Dat evenwel *dwarsgestreept* spierweefsel door eigen kracht haar oorspronkelijke lengte weer zou kunnen hernemen, achtte men niet mogelijk, daar immers een spier op kwik gelegd na samentrekking zich niet weer verlengt.

KAISER [2]) toonde in 1900 aan, dat een kikkersartorius op kwik zich wel weer actief verlengt, als we haar maar eerst door olie omgeven. Daarmee meende hij de actieve dilatatie bewezen te hebben.

Hiertegen werd evenwel het niet geheel ongegronde bezwaar gemaakt, dat elk massapunt van de spier zich ten gevolge van de zwaartekracht zoo laag mogelijk tracht te plaatsen, en aan dezen drang toegeeft, zoodra de spier niet meer door haar samentrekking den gezwollen toestand behoeft te behouden. Ze spreidt zich dan zooveel mogelijk op het kwik uit, en wordt dus weer langer.

De vraagstelling was hierdoor veranderd. Men moest dus de spier zich laten verlengen, terwijl ze aan de zwaartekracht onttrokken was.

---

[1]) L. LUCIANI. Dell' attività della diastole cardiaca. Rivista clinica Bologna.

[2]) K. KAISER. Ueber die Wiederausdehnung des kontrahirten Muskels. Centralbl. für Phys. XIV 195.

Dit is te bereiken door haar in een vloeistof te brengen van het zelfde S.G. als de spier nml. van 1,041.

De moeilijkheden hieraan verbonden zijn zeer groot. Een zout of suiker opl. van dit S.G. is niet isotonisch. Zelfs een raffinose opl. van dit S.G. veroorzaakt nog een vriespuntsdaling Δ — 0,59°. Ureum dringt snel in de spier in en doet haar spoedig zwaarder worden. De meeste andere organische verbindingen, die zwaarder dan water zijn, zijn moeilijk oplosbaar, visqueus (eiwit) zeer giftig, prikkelend of anaesteticum.

Ik heb een mengsel van Chloroform Benzol gebruikt van S. G. 1,041 waarin de spier dus kon zweven, en verscheidene malen duidelijk waar genomen, dat de spier zich na afloop der samentrekking steeds weer verlengde. Daar zoowel Chloroform als Benzol zeer sterke vergiften zijn, kan men de spier slechts enkele minuten in deze omgeving bestudeeren. Dat ze niet oogenblikkelijk inwerken meen ik te mogen toeschrijven aan een capillair laagje Ringersche vloeistof, dat de spier omgeeft, en waardoor de beide stoffen slechts langzaam diffundeeren.

Pogingen om het verschijnsel te fotografeeren, hebben geen fraaie resultaten opgeleverd, door kleine nevenbewegingen der spier (stroomingen in de vloeistof door den contractiestoot enz.). Een kinematografische opname zou in dit opzicht betere resultaten geven.

Uitziende naar een betere objectiveeringsmethode hoopte ik de in de spierphysiologie algemeen gebruikelijke methode der krommeschrijving te kunnen toepassen, hoewel dit zeer bedenkelijk leek met het oog op de uiterst geringe kracht der dilatatie. Door gebruik te maken van een toestelletje van minimale massa en wrijving is het evenwel gelukt een kromme te schrijven (Zie fig. I). Men ziet op deze figuur een fragment uit een krommeblad. De bovenste rij zijn krommen van enkelvoudige spierschokken in Ringersche vloeistof, de twee volgende rijen van tetani in dezelfde vloeistof. De 4e rij zijn krommen van tetani in het mengsel van Chloroform-Benzol. De vijf onderste rijen zijn enkelvoudige spierschokken in dit mengsel. Alle krommen zijn van dezelfde spier. Het stijle stuk der kromme is de samentrekking, de dilatatie is zeer duidelijk waarneembaar, maar veel langzamer.

Een aanzienlijke verbetering in deze registratiemethode is tot stand gekomen, doordat Prof. v. RIJNBERK mij het beginsel voor een zeer handig toestelletje heeft aangegeven. Het bestaat uit een glazen buis, waarin opzij een gat, waarover een gummimembraan. Hierdoor is een naald gestoken, welke met haar eene einde op een beroete, horizontale trommel de kromme schrijven zal, en met haar andere einde in de Achillespees van een kikkergastrocnemius is gestoken.

Het andere einde van de spier is vastgemaakt aan een haak, welke tevens als ééne prikkelelectrode dient. Zij is evenals de tweede electrode door een kurk gestoken, die de buis aan een kant afsluit. In elk der twee sluitkurken is bovendien een glazen buisje gestoken. waardoor het toestel snel met vloeistof gevuld kan worden (Zie fig. II).

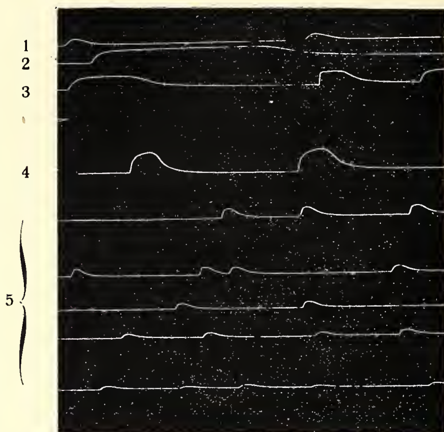


Fig. 1. Myogrammen van een zwevende kikvorschgastrocnemius (ware grootte).

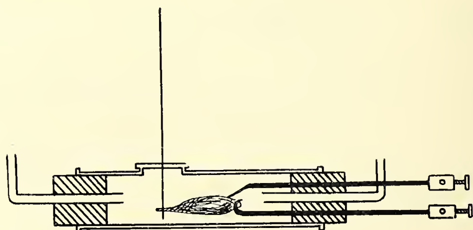


Fig. 2. Het voor het opteekenen der in fig. 1 afgebeelde myogrammen gebezigde toestelletje (op $^1/_2$ der ware grootte).

Uit het voorgaande volgt, dat de dilatatie met zooveel kracht geschiedt, dat ze in staat is de wrijving van den schrijver over den trommel te overwinnen.

Ik vroeg mij dan ook af, of de spier in staat zou zijn zich *tegen de zwaartekracht in te verlengen.* Dit voerde tot twee nieuwe bewijzen:

Wanneer we de spier niet in Chloroform en Benzol, maar in een Ringersche oplossing brengen, dan zal ze tusschen haar twee ophangpunten A en B uitzakken. Men ziet nu gemakkelijk in, dat de zwaartekracht de twee punten A en B wel dichter bij elkaar, maar nooit van elkaar kan brengen. Hieruit volgt, dat de zwaartekracht de dilatatie zal tegenwerken. Ondanks deze tegenwerking verlengt de spier zich weer. Door deze opmerking zijn we in staat krommen te schrijven onafhankelijk van, de kromme steeds misvormende, rekkende gewichten, terwijl we geen gebruik behoeven te maken van het giftige chloroformbenzolmengsel.

Toen eenmaal vaststond, dat een spier in staat is zich tegen de zwaartekracht in te verlengen, probeerde ik of ze zelfs in staat zou zijn haar eigen gewicht bij het dilateeren op te heffen. Inderdaad gelukte het een verticaal geplaatste spier, van onderen vast gehouden, na samentrekking weer te zien verlengen. Dit feit was reeds vóór mij, doch buiten mijn weten, door Dr. Bakels en den Heer Prakken in dit laboratorium waargenomen.

Nu eenmaal bewezen is, dat dwarsgestreept spierweefsel actief dilateert, zijn twee nieuwe gezichtspunten geopend.

1°. We kunnen krommen schrijven onder uitsluiting van alle misvormende krachten.

2°. Met behulp van deze techniek zal het waarschijnlijk mogelijk zijn een oplossing te vinden voor het probleem, dat nu aan de orde is gekomen. De vraag is n.l. welke intramusculaire krachten bewerken deze dilatatie, en waardoor worden ze beinvloed?

Ze kan immers tot stand gebracht worden door het perimysium externum, het perimysium internum, het sarcolemma, het sarcoplasma of door de fibrillen.

Reeds kan ik zeggen, dat het perimysium externum niet alléén de dilatatie (door haar elasticiteit) veroorzaakt, want ook een door mij uitgeknipt stukje spierweefsel verlengde zich weer actief. Het sarcolemma, dat een homogeen elastinevliesje is, heeft de neiging haar oppervlak te verkleinen, m. a. w. den bolvorm aan te nemen. Het zal dus nooit in staat zijn de spier langer te maken.

19 Dec. 1919.

Scheikunde. — De Heeren LORENTZ en HOOGEWERFF bieden eene mededeeling aan van den Heer A. SMITS: *„Het electromotorisch gedrag van aluminium".*

Physiologie. — De Heeren HAMBURGER en WIERSMA bieden eene mededeeling aan van den Heer E. BRINKMAN en Mej. E. VAN DAM: *„De beteekenis van de cholesterine voor de physisch-chemische eigenschappen van het celoppervlak".* I.

(Beide mededeelingen zullen worden opgenomen in het verslag der volgende vergadering).

Ter uitgave in de Werken der Akademie biedt de Heer C. PH. SLUITER aan het manuscript van eene verhandeling: „Zur Biologie der Krätzmilben von Dr. J. H. SCHUURMANS STEKHOVEN Jr. unter Mitwirkung von RADEN MAS NOTOKWORO".

De Voorzitter stelt het manuscript in handen van de Heeren C. PH. SLUITER en J. F. VAN BEMMELEN met verzoek hierover in een volgende vergadering rapport uit te brengen.

De Voorzitter brengt in herinnering dat in September 1911, na een daartoe door den toenmaligen Minister van Binnenlandsche Zaken gedaan verzoek om bericht en raad, door de Afdeeling bevestigend geantwoord werd op eene vraag, door den Minister van Landbouw tot zijn ambtgenoot van Binnenlandsche Zaken gericht of toetreding van ons land tot de in 1875 gesloten Meter-conventie wenschelijk was. Van een besluit der Regeering in overeenstemming met dit advies der Afdeeling is haar tot heden niets bekend geworden. Vandaar dat hij, nu de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN gemeend heeft op deze aangelegenheid weêr eens de aandacht te moeten vestigen, wil voorstellen nog eens op deze zaak bij de Regeering terug te komen en de Heeren H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN, H. HAGA, W. H. JULIUS, P. ZEEMAN en H. KAMERLINGH ONNES, te verzoeken de Afdeeling van prae-advies te dienen over de vraag hoe in deze aangelegenheid thans verder te handelen zal zijn.

De Heeren HAGA en JULIUS verklaren zich hiertoe bereid; aan de Heeren VAN DE SANDE BAKHUYZEN, ZEEMAN en KAMERLINGH ONNES, niet ter vergadering aanwezig, zal het verzoek om zitting te nemen in de commissie van prae-advies worden overgebracht.

Voor de bibliotheek der Akademie worden ten geschenke aangeboden:

1. Door den waarnemenden Secretaris en zulks op verzoek van den Heer MAX WEBER, die door afwezigheid niet in de gelegenheid is zelf de aanbieding te doen, namens Dr. J. G. DE MAN te Ierseke een exemplaar van den nieuwen druk van diens werk: *„Die, frei in der reinen Erde und im süssen Wasser lebenden Nematoden der niederländischen Fauna"* (Text mit Atlas). Gekürzte Ausgabe.

2. Door den Heer J. BOEKE een exemplaar der dissertaties van de Heeren: E. H. LA CHAPELLE: *„Dysostose cleidocranienne héréditaire"*; J. R. JANSMA: *„Louis de Bils en de anatomie van zijn tijd"*; J. W. P. FRANSEN: *„Over de pathogenese en therapie der varices"*.

De vergadering wordt gesloten.

ERRATUM.

In de mededeeling van den Heer L. E. J. BROUWER: *„Over de structuur der perfecte puntverzamelingen* (derde mededeeling)", p. 374 van dit Deel, r. 5 v. o.

staat: met ε tot 0 convergeerende

lees: slechts van ε afhangende en met ε tot 0 convergeerende

---

8 Mei 1920.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING VAN ZATERDAG 28 FEBRUARI 1920.

DEEL XXVIII.

N°. 8.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.

Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van de Heeren I. K. A. WERTHEIM SALOMONSON en S. HOOGEWERFF, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Een missive van Zijne Exc. den Minister van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen dd. 20 Februari 1920, N°. 778 Afd. K.W. — ten vervolge op 's Minister's schrijven van 23 Januari j.l. betreffende hetzelfde onderwerp — met verzoek om bericht en raad aangaande een later ingekomen brief van Dr. VON WALDEYER HARTZ, lid der Pruisische Akademie van Wetenschappen en Voorzitter van het Curatorium der onder beheer dier Akademie zijnde „ALBERT SAMSON-Stiftung", waarin hij, met machtiging van het „Preussische Ministerium für Wissenschaft, Kunst und Volksbildung" den Minister uitvoerig inlicht over het Anthropoïden-station te Teneriffe en de Nederlandsche Regeering verzoekt of zij bereid is dat station door aankoop tot haar eigendom te maken.

De Voorzitter, die de met 's Ministers schrijven van 23 Januari j.l. ingezonden stukken reeds om prae-advies had gesteld in handen van de Heeren H. ZWAARDEMAKER, J. F. VAN BEMMELEN en E. D. WIERSMA, heeft gemeend, na ontvangst van 's Ministers tweede schrijven, de commissie van prae-advies te moeten aanvullen met de Heeren C. WINKLER en L. BOLK.

3°. Bericht namens de Kon. Deensche Akademie van Wetenschappen dat den 6^{en} Januari j.l. haar oud-Secretaris, Prof. H. G. ZEUTHEN, te Kopenhagen is overleden.

Dit bericht is met een brief van rouwbeklag beantwoord.

De Voorzitter deelt mede, dat thans, dank zij de toekenning van een verhoogd jaarlijksch Rijkssubsidie, zekerheid verkregen is van het voortbestaan van het Centraal Instituut voor Schimmelkulturen, dat voortaan onder beheer der Akademie zal staan en welks commissie van beheer gevormd zal worden door drie leden, van wie er één door de Akademie, één door het Phyto-pathologisch Laboratorium „W. C. SCHOLTEN" en één door de „Association internationale des botanistes" zal te benoemen zijn. Als het lid, dat in die Commissie namens de Akademie zal zitting nemen, wenscht de Voorzitter te benoemen den Heer G. VAN ITERSON Jr. waarmede de vergadering instemt. De Heer VAN ITERSON neemt de benoeming aan.

Wiskunde. — De Heer C. LELY brengt, mede namens de Heeren J. C. KAPTEYN en W. H. JULIUS, het volgende prae-advies uit:

De ondergeteekenden, door de Wis- en Natuurkundige Afdeeling der Kon. Akademie aangewezen om prae-advies uit te brengen omtrent een request van het Bestuur van het Wiskundig Genootschap „Een onvermoeide arbeid komt alles te boven" te Amsterdam, om toekenning van een jaarlijksch Rijkssubsidie van f 1000, ter voortzetting van de Internationale werkzaamheden van het Genootschap, hebben de eer het volgende onder de aandacht van de leden der Afdeeling te brengen:

Het Wiskundig Genootschap onder de zinspreuk „Een onvermoeide arbeid komt alles te boven" heeft, in een bestaan van meer dan 140 jaar, de studie van de wiskunde in al hare takken in Nederland in hooge mate bevorderd. Dit blijkt misschien het best uit een kort overzicht van wat gedurende tal van jaren door het Genootschap wordt gedaan.

1. Van September tot Maart worden maandelijksche vergaderingen belegd tot het houden van wetenschappelijke voordrachten en het bevorderen van het contact tusschen de verschillende beoefenaars der Wiskunde in Nederland.

2. Jaarlijks worden prijsvragen uitgeschreven. Dat deze een sterke prikkel zijn tot wiskundigen arbeid blijkt uit de vele beantwoordingen en bekroningen.

3. Uitgegeven worden jaarlijks twee afleveringen van het „Nieuw Archief voor Wiskunde", het eenige Nederlandsche tijdschrift waarin niet elementaire wiskundige verhandelingen worden opgenomen.

4. Eveneens jaarlijks tweemaal verschijnt de „Revue semestrielle des Publications Mathématiques", welke referaten bevat over alles wat op wiskundig gebied in binnen- en buitenland verschijnt.

Deze publicatie, waaraan ook eenige buitenlanders medewerken, wordt ook in den vreemde op hoogen prijs gesteld. Juist in een tijd als dezen, waarin de internationale samenwerking ook op het gebied der wetenschap diep te betreuren schade heeft geleden, zal het in standhouden dezer publicatie der wetenschap meer dan ooit ten goede kunnen komen.

5. Jaarlijks geeft het Genootschap een reeks vraagstukken uit. De beste oplossingen verschijnen in de „Wiskundige opgaven" waarvan

ieder deel de oplossing van 200 vraagstukken in ruim 400 bladzijden bevat.

6. In hoofdzaak door ruiling met de voornaamste wiskundige Genootschappen in het buitenland is een zeer uitgebreide bibliotheek bijeen gebracht, die steeds uitnemend op de hoogte van den tijd wordt gehouden. Ze is ondergebracht bij de Universiteits-bibliotheek te Amsterdam en kan door iederen beoefenaar der wetenschap in Nederland (lid of niet lid van het Genootschap) worden geraadpleegd. Van deze gelegenheid wordt een ruim gebruik gemaakt.

Nu het blijkt dat een Genootschap, het eenige in Nederland op het gebied der Hoogere Wiskunde, met zoo langdurige veel-omvattende werkzaamheden, een Genootschap, dat zoozeer er toe bij draagt om Nederlands naam ook op het gebied der Wiskunde hoog te houden, tengevolge van de buitengemeene vermeerdering van drukkosten en papierprijzen, niettegenstaande contributie-verhooging, zijn zegenrijke taak niet meer volledig uit eigen middelen kan volhouden, aarzelen de ondergeteekenden geen oogenblik om aan de Afdeeling te adviseeren het request van het Bestuur van het Genootschap voor een matige Rijkssubsidie, met groote warmte bij de Regeering te ondersteunen.

(get.) J. C. Kapteyn.
,, C. Lely.
,, W. H. Julius.

De vergadering vereenigt zich met dit prae-advies, waarvan een afschrift, met een begeleidend schrijven, als advies der Afdeeling aan den Minister zal gezonden worden.

Zoologie. — De Heer SLUITER brengt, mede namens den Heer VAN BEMMELEN, het volgende rapport uit:

De ons ter beoordeeling gegeven verhandeling van Dr. J. H. SCHUURMANS STEKHOVEN Jr.: „Zur Biologie der Krätzmilben", die met medewerking van RADEN MAS NOTOKWORO in het Instituut voor Tropenhygiëne bewerkt werd, behandelt in de eerste plaats zeer gedetailleerd de biologie der schurftmijt van de rat, zoowel het pathologisch anatomische beeld als de geheele ontwikkeling. Uitwendige invloeden, die experimenteel werden nagegaan, leverden voor de ontwikkelingsprocessen belangrijke gegevens. Verder wordt in verband met den anatomischen bouw de voeding, de beweging, ademhaling en voortplanting uitvoerig beschreven. Daarna worden meer vergelijkender wijze nog een paar Sarcoptiden van de kat en muis in hun leven nagegaan. Het geheel sluit zich aan bij het klassieke werk van FÜRSTENBERG: „Die Krätzmilben des Menschen und der Thiere", maar de schrijvers zijn, vooral wat de variabiliteit in de ontwikkeling bij mannelijke en vrouwelijke dieren betreft, tot uitvoeriger en betrouwbaarder resultaten gekomen.

Behalve op het zuiver wetenschappelijk belang, moge er nog op gewezen worden van hoe groot gewicht in den jongsten oorlog de nauwkeurige kennis bleek te zijn van de biologie der huidparasieten, waardoor eerst een succesvolle bestrijding mogelijk was. Ook van dat standpunt is de bovenbedoelde verhandeling van belang. Wij aarzelen dan ook niet de Afdeeling te adviseeren de verhandeling van Dr. SCHUURMANS STEKHOVEN in de „Verhandelingen" op te nemen, vooral nu het „Koloniaal Instituut" bereid is een gedeelte van de kosten der publicatie te dragen, zooals uit het bijgevoegde schrijven van Prof. J. J. v. LOGHEM blijkt.

(get.) C. PH. SLUITER.

Amsterdam, 6 Febr. '20. „ J. F. VAN BEMMELEN.

De vergadering hecht hare goedkeuring aan de conclusie van het rapport, strekkende tot opneming der verhandeling in de werken der Akademie. Aan den Heer SCHUURMANS STEKHOVEN zal hiervan kennis gegeven worden.

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES biedt een mededeeling aan getiteld: „*Een congruentie van orthogonale hyperbolen*".

1. In elk vlak door het gegeven punt C ligt een orthogonale hyperbool o^2, die op de vier elkander kruisende rechten a_k rust. De hierdoor bepaalde congruentie $[o^2]$ zal hier worden onderzocht.

Elke willekeurige rechte k is koorde van één o^2. Gaat k evenwel door C, dan is zij koorde van ∞^1 krommen; zij is dan een *singuliere koorde*.

Ook de vier rechten a zijn *singulier*; het vlak door C en a_1 bevat toch een bundel (o^2), die tot basis heeft de doorgangen van a_2, a_3, a_4 en het hoogtepunt van den door hen bepaalden driehoek.

Ten slotte zijn ook de beide transversalen b_{1234} der rechten a *singuliere* koorden, immers in het vlak Cb_{1234} vormt b_{1234} met elke rechte, die haar loodrecht snijdt, een tot $[o^2]$ behoorende figuur.

2. Om den graad te bepalen van de meetkundige plaats der krommen o^2, die een door C gelegde rechte l tot koorde hebben, beschouwen wij eerst het oppervlak gevormd door de orthogonale hyperbolen, die door twee punten P_1 en P_2 gaan en op de rechten a_1 en a_2 rusten.

De regelschaar, welke a_1 en a_2 tot richtlijnen en een vlak loodrecht op $l \equiv P_1P_2$ tot richtvlak heeft, bevat twee rechten, die op l rusten; dus is l bestanddeel van twee figuren o^2. Hieruit volgt, dat het bedoelde oppervlak een *dimonoïde* O^4 is, met drievoudige punten P_1, P_2 en dubbele torsale rechte l. Door P_1 en P_2 gaan dus *vier* krommen o^2, die op a_1, a_2 en a_3 rusten.

Beschouwen wij nu de meetkundige plaats der o^2, die l tot koorde hebben, op a_1, a_2, a_3 rusten en door P_1 gaan. Daar een willekeurig ander punt van l vier krommen o^2 draagt, is l viervoudig op het bedoelde oppervlak; dit is dus een *monoide* O^6, met vijfvoudig punt P_1. Hieruit blijkt nu, dat de meetkundige plaats der o^2, welke op a_1, a_2, a_3, a_4 rusten en een rechte l tot koorde hebben, een *axiaal oppervlak* O^8 is, met zesvoudige rechte l.

Volgens een bekende eigenschap bevat het axiale oppervlak O^8 *twintig* lijnenparen. Hiertoe behooren de *acht* paren, ieder samengesteld uit een transversaal van l, a_k, a_l, a_m en de loodlijn daarop, die a_n en l snijdt. De overige *twaalf* paren bestaan ieder uit een

transversaal van l, a_k, a_l en een daarop loodrecht geplaatste transversaal van l, a_m, a_n.

3. Door een willekeurig punt P gaan *zes* krommen van de congruentie $[o^2]$. Immers, de meetkundige plaats der o^2, die CP tot koorde hebben en op de rechten a rusten, heeft CP tot zesvoudige rechte.

Elk punt A_k van de rechte a_k is *singulier*. De krommen o^2 door A_k vormen een *monoide* O^6 met top A_k en viervoudige rechte A_kC. Zij bevat *veertien* lijnenparen, die als volgt tot stand komen. *Drie* paren bestaan ieder uit de transversaal door A_k over a_l, a_m en een rechte, die a_n en $l \equiv A_kC$ snijdt. *Twee* paren bestaan ieder uit een transversaal van l, a_l, a_m, a_n en de loodlijn uit A_k op deze transversaal. Om de overige paren te vinden, beschouwen wij den kegel gevormd door de loodlijnen b_k uit A_k op de transversalen van l, a_l, a_m. Daar twee van deze transversalen op l loodrecht staan, valt b_k tweemaal langs l. De bedoelde kegel is dus kubisch en heeft l tot dubbelribbe. Bijgevolg zijn er drie orthogonale lijnenparen, waarvan de rechte b_k door A_k gaat. Hiermee zijn de ontbrekende *negen* paren aangewezen.

4. Ook het punt C is *singulier*. De bepaling van den graad van het oppervlak Γ gevormd door de krommen o^2, die door C gaan, komt neer op het bepalen van het aantal orthogonale hyperbolen door C, die op vijf rechten 1, 2, 3, 4, 5 rusten. Gebruik makend van het beginsel van het behoud van het aantal leg ik de rechten 1, 2 en 3 in een vlak φ. Door C en het punt 12 gaan *vier* o^2, die op 3, 4 en 5 rusten; analoog vindt men er *vier* door C en 23, en *vier* door C en 13.

Alle overige figuren, die aan de voorwaarden voldoen, zijn lijnenparen, waarvan telkens een rechte s in φ ligt, terwijl de tweede rechte t door C gaat. Hiertoe behoort vooreerst de in φ gelegen rechte s, die 4 en 5 snijdt, verbonden met de loodlijn t uit C op haar getrokken.

Beschouwen wij nu den waaier (s) in φ, die den doorgang M van 4 tot top heeft. De loodlijnen uit C op de stralen van (s) vormen een quadratischen kegel; de beide ribben t, die op 5 rusten, behooren ieder tot een orthogonaal lijnenpaar (s, t). Daar men 4 met 5 kan verwisselen bevat de hier beschouwde groep *vier* paren (s, t).

Ten slotte vindt men nog de figuur gevormd door de transversaal t door C over 4 en 5, verbonden met de in φ gelegen rechte s, die haar loodrecht snijdt. In het geheel vonden wij $3 \times 4 + 1 + 2 \times 2 + 1 = 18$

figuren o^2; de krommen o^2 door C vormen derhalve een oppervlak Γ^{18}.

5. Een willekeurige straal door C is koorde van *zes* tot Γ behoorende o^2; hieruit volgt, dat C een *twaalfvoudig* punt is.

De transversaal b_{12} door C over a_1 en a_2 wordt door twee transversalen van a_3 en a_4 loodrecht gesneden; dus zijn de *zes* rechten b_{kl} *dubbellijnen* van Γ. Aan hen zijn 12 enkelvoudige rechten gekoppeld.

Op elke transversaal t_{123} van a_1, a_2, a_3 trekken wij de loodlijn b uit C, en beschouwen den kegel, die de rechten b tot ribben heeft. Zij γ een vlak door C en een rechte c van de regelschaar, waartoe a_1, a_2, a_3 behooren. Door den doorgang D van t_{123} trekken wij, in γ, de rechte d loodrecht op c. Daar c door twee rechten t_{123} loodrecht wordt gesneden, valt d tweemaal met c samen, omhult dus een kromme van de derde klasse, met dubbelraaklijn c. De drie rechten d, die in C samenkomen, zijn ribben van den kegel (b); deze is derhalve kubisch, en er zijn drie lijnenparen (b, t_{123}). In het geheel vinden wij *twaalf* lijnenparen o^2, waarvan een der rechten op drie rechten a rust.

Ten slotte liggen op Γ de beide transversalen b_{1234}, ieder gekoppeld aan een rechte door C.

Elke der vier o^2, die een rechte a tot koorde hebben, is *dubbelkromme* van Γ.

6. Om den graad te vinden van het oppervlak Λ gevormd door de o^2, die op een rechte l rusten, zoeken wij het aantal krommen o^2, in vlakken door C, die op zes rechten 1, 2, 3, 4, 5, 6 rusten, en leggen weer 1, 2, 3 in een vlak φ.

Door het punt 12 gaan *zes* o^2, die op 3, 4, 5, 6 rusten, terwijl hun vlak door C gaat. Analoog gaan er *zes* door 23 en *zes* door 13. Alle overige figuren ontaarden in een rechte s van φ en een haar loodrecht snijdende rechte t.

Het vlak door C en de doorgangen van 4 en 5 met φ bevat een figuur (s, t), waarvan de rechte t op 6 rust. Hier wordt een groep van drie paren (s, t) verkregen.

Zal s door het punt $D_4 \equiv (4, \varphi)$ gaan, dan moet t op 5, 6 en op CD_4 rusten. De orthogonale projecties t' der rechten van de regelschaar $(t)^2$ omhullen een kegelsnede. Aan den straal s, die D_4 met den doorgang T van een rechte t verbindt, worde de loodlijn r uit D_4 op t' toegevoegd; daar r loodrecht is op twee rechten t', dus toegevoegd aan twee stralen s, zijn er drie coincidenties $r \equiv s$. Men

vindt dus *drie* lijnenparen (s, t), die aan de gestelde voorwaarden voldoen; in het geheel een groep van 3×3 figuren o^2.

Hieruit volgt tevens, dat de rechte r, welke den straal t in T loodrecht snijdt, een kromme van de vierde klasse omhult; immers door D_4 gaat ook de rechte r, die in D_4 loodrecht staat op den straal t, waarvan D_4 de doorgang is.

Ten slotte is nog het geval te beschouwen, dat de rechte t op 4, 5 en 6 rust. Projecteert men ook nu de regelschaar $(t)^2$ orthogonaal op φ en trekt door den doorgang T van t in φ de rechte r loodrecht op t, dan omhult r, zooals boven is gebleken, een kromme van de vierde klasse. Hieruit volgt, dat ook het vlak (rt) een kromme van de vierde klasse omhult, zoodat door C *vier* vlakken gaan, waarin telkens een transversaal van 4, 5, 6 loodrecht wordt gesneden door een transversaal van 1, 2, 3.

In het geheel vonden wij $3 \times 6 + 3 + 3 \times 3 + 4 = 34$ figuren o^2; de meetkundige plaats der o^2, die op een rechte l rusten, is dus een oppervlak A^{34}.

De kromme o^2, welke in het vlak (Cl) ligt, is blijkbaar *dubbelkromme*. De vier rechten a zijn *zesvoudig* op A; immers de krommen o^2 door een punt van a vormen een oppervlak O^6.

7. De vlakken Ca_k kunnen singulier worden genoemd, omdat zij ∞^1 orthogonale hyperbolen bevatten. Dit zal ook het geval wezen, wanneer een vlak door C de rechten a_k in een orthocentrische groep snijdt. Nu vormen de hoogtepunten der driehoeken $A_1 A_2 A_3$, waarvan de vlakken door C gaan, een oppervlak; er zal dus een eindig aantal singuliere vlakken van de bedoelde soort moeten wezen.

Om dit aantal te kunnen bepalen, beschouw ik eerst de meetkundige plaats van het hoogtepunt H van een driehoek CA_1A_2, als A_1 op a_1, A_2 op a_2 ligt. Het vlak door een punt A_1 loodrecht op den straal A_1C bevat één punt A_2, dus een driehoek A_1A_2C, waarvan H in A_1 ligt. Het gezochte oppervlak bevat dus de rechten a_1 en a_2.

In het vlak Ca_1 liggen ∞^1 driehoeken A_1A_2C; hun hoogtepunten zijn gelegen in een kegelsnede H^2 door C en den doorgang D_2 van a_2. De doorsnede van het oppervlak met Ca_1 bestaat uit a_1 en H^2; wij hebben dus een oppervlak H^3. Driemaal komt H op a_3, of, anders uitgedrukt, door C gaan drie vlakken, waarin het hoogtepunt van $A_1A_2A_3$ in C ligt.

Thans beschouw ik het oppervlak gevormd door de hoogtepunten der driehoeken $A_1A_2A_3$, waarvan de vlakken door C gaan.

Zal H op a_1 komen, dan moet A_1A_2 loodrecht staan op A_1A_3.

In elk vlak door een bepaalde rechte A_1C trek ik door A_1 de rechte l loodrecht op A_1A_2. Als dit vlak loodrecht is op A_1C, valt l langs A_1C; dus beschrijft l een quadratisch kegelvlak. Twee van de ribben snijden a_3; door A_1C gaan dus twee vlakken, waarin H met A_1 samenvalt. Maar dan is a_1 *dubbelrechte* van het bedoelde oppervlak.

Een rechte A_1C wordt door twee rechten A_2A_3 loodrecht gesneden; zij bevat dus twee punten H, die in het algemeen noch op a_1, noch in C zullen liggen. Boven is gebleken, dat er drie stralen A_1C zijn, waarop telkens een der beide punten H in C is gelegen; de puntenparen H vormen dus een kromme H^5, met drievoudig punt C.

Ten slotte bevat het vlak Ca_1 nog een kegelsnee, die de meetkundige plaats is van het hoogtepunt van een driehoek $A_1D_2D_3$ (waar D_3 de doorgang van a_3 is).

Wij mogen dus besluiten, dat de *hoogtepunten* der *driehoeken* $A_1A_2A_3$ gelegen zijn op een *oppervlak* H^9, met *dubbelrechten* a_1, a_2, a_3 en *drievoudig punt* C.

Hieruit volgt dan dat er *negen singuliere vlakken* zullen zijn, waarin de vier punten A_1, A_2, A_3, A_4 een *orthocentrische groep* vormen.

Elke rechte van zulk een vlak is blijkbaar singulier.

Wiskunde. — De Heer BROUWER biedt eene mededeeling aan van Prof. SCHOENFLIES te Frankfurt a. M.: „*Zur Axiomatik der Mengenlehre* (erste Mitteilung)".

(Mede aangeboden door den Heer HENDRIK DE VRIES).

Die Hilbertsche Grundlegung der Geometrie darf für alle analogen Untersuchungen als vorbildlich gelten. Zwei ihrer Eigenschaften sind es, auf die es hier ankommt. Erstens wird von allen sprachlichen Definitionen der Objecte, mit denen sie operiert, wie Punkt, Gerade, zwischen u.s.w. abgesehen; nur ihre gegenseitigen Beziehungen und deren Grundgesetze werden axiomatisch an die Spitze gestellt [1]. Zweitens werden die Axiome in verschiedene Gruppen gewisser Eigenart und Tragweite gespalten (die des Schneidens und Verbindens, die Axiome der Ordnung, der Kongruenz u.s.w.), und es ist eine wesentliche Aufgabe des axiomatischen Aufbaues, zu prüfen, bis zu welchen Resultaten eine einzelne oder mehrere dieser Gruppen für sich führen. Die gleiche Behandlung eignet sich für die Mengenlehre. Von sprachlicher Einführung der Begriffe Menge, Bereich u.s.w. ist daher ebenso abzusehen, wie von der des Punktes oder Raumes. Ebenso kann man hier gewisse Axiomgruppen unterscheiden, die Axiome der Aequivalenz, die Axiome der Ordnung u.s.w. und kann die gleichen Fragen stellen, wie im Gebiet der Geometrie. Dies soll im Folgenden geschehen, und zwar für denjenigen Teil, der nur mit der Aequivalenz der Mengen, der Mengenteilung und Mengenverbindung, sowie der Mengenvergleichung operiert.

Will man die Probleme der Mengenlehre einer derartigen Behandlung unterwerfen, so ist es oberstes Erfordernis, die Begriffe der endlichen und der unendlichen Menge auf einer Grundlage einzuführen, die nur die ebengenannten Fundamentalbegriffe benutzt. Solche Definitionen sind ja in der Dedekindschen Begriffsbestimmung vorhanden: Eine Menge M heisst unendlich, wenn es eine (ächte) Teilmenge M' von M giebt, die aequivalent M ist; sie heisst endlich,

[1]) Der Euklidische Aufbau beginnt noch mit den Worten: Ein Punkt ist, was keine Teile hat. Eine Linie ist eine Länge ohne Breite usw. In dem Verzicht auf alle solchen sprachlichen Begriffsbestimmungen liegt einer der wesentlichen Hilbertschen, und durch ihn modern gewordenen Gedanken. Die Mengenlehre hat sich ihm bisher nicht erschlossen.

wenn es eine solche Teilmenge nicht giebt. *Sie* haben daher den *alleinigen Ausgangspunkt* zu bilden.

Die historische Entwickelung der Mengenlehre ist freilich wesentlich anders vor sich gegangen. Während vorstehend die *unendliche* Menge als das logisch *positiv* bestimmte Object erscheint, und die *endliche* Menge als ihr logisches *Gegenteil*, ist die historische Entwickelung umgekehrt von den endlichen Mengen als wohlbekannten mathematischen Objecten ausgegangen, und hat die unendlichen Mengen als Gegensatz der endlichen Mengen eingeführt. Der so benutzte Begriff der endlichen Mengen gehört aber bereits einem Gebiet an, das sich nicht mehr ausschliesslich an die Aequivalenzbeziehungen anschliesst. Der historisch überkommene Begriff der endlichen Menge ruht ja überhaupt nicht auf axiomatischer Grundlage. Mag man ihn sprachlich oder empirisch oder anschaulich auffassen, er war im wesentlichen an der Hand des Zahlbegriffs entstanden und ruht jedenfalls auf Voraussetzungen, in die auch die Ordnung als Grundbegriff eingeht. Diese gehört aber bereits einer Begriffsgruppe an, von der hier abzusehen ist. So laufen in der historischen Entwickelung der Mengenlehre zwei wesentlich verschiedene Bestimmungen der endlichen und unendlichen Mengen unvermittelt neben einander her und erschweren infolgedessen die Frage nach dem, was den einzelnen Sätzen axiomatisch zu Grunde liegt. Auch insofern ist eine Klärung des Sachverhalts wünschenswert.

Das Resultat erweist sich in zwei Punkten als durchaus eigenartig. Die Vergleichung der Mengen bezüglich ihres Grössencharacters ist nämlich nichts, was dem Mengenbegriff allein eigentümlich ist; sie betrifft allgemeiner *alle Objecte*, für die man das *Ganze* und den *Bestandteil* unterscheiden kann. Die Axiomatik, die hier entwickelt wird, ist also richtiger *eine Axiomatik der Grös̈zenlehre*, und zwar in dem besonderen Fall, dass es auch Grössen von *unendlichem* Character giebt. Dies bedingt, dass die *Elemente* der Mengen im Folgenden *gar nicht benutzt werden*; immer nur bilden die an sich möglichen Beziehungen zwischen den Ganzen und ihren Teilen den Gegenstand der Untersuchung. Deren auf axiomatischer Grundlage ruhende, umfassende Erörterung bildet den eigentlichen Inhalt der Arbeit. Ich habe aber doch die gewohnten Mengenbezeichnungen beibehalten. Für die *Elemente der Mengen* wird erst am Schluss eine auf den Begriff der Teilmenge sich stützende Einführungsmöglichkeit gezeigt. Sie erscheinen als solche Teilmengen, die selbst nicht weiter in Teilmengen zerlegbar sind (gleichsam als die Atome).

Eine zweite Eigenart der Untersuchung betrifft die logischen Notwendigkeiten, die der axiomatische Aufbau dieses besondern Gebietes

verlangt. Ausser den selbstverständlichen axiomatischen Festsetzungen über die Regeln, nach denen man mit den Begriffen der Aequivalenz, der Teilmengen usw. zu operieren hat, treten auch noch Annahmen auf, die man wohl nicht erwarten mag. Bei ihrer Einführung handelt es sich aber — und darin besteht die genannte Eigenart — weniger um spezifisch mathematische Notwendigkeiten, als vielmehr um *rein logische*; also um Festsetzungen, die deshalb nötig sind, weil man ohne sie — um welches wissenschaftliche Gebiet es sich handeln mag — aus den in Frage stehenden Voraussetzungen *Schlüsse überhaupt nicht ableiten kann.* Ein allgemeiner Grundsatz der Logik lautet: E mere negativis nihil sequitur; d.h. aus lauter negativen Prämissen kann eine Folgerung nicht gezogen werden. Aus den Sätzen

kein $\mathfrak{A}$ ist ein $\mathfrak{B}$, kein $\mathfrak{B}$ ist ein $\mathfrak{C}$

lässt sich in der Tat eine Beziehung zwischen $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{C}$ nicht entnehmen; und ebensowenig gestatten die Sätze

kein $\mathfrak{B}$ ist ein $\mathfrak{A}$, kein $\mathfrak{C}$ ist ein $\mathfrak{A}$

eine Beziehung zwischen $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{C}$[1]). Gerade solche Prämissen sind es aber, die uns bei den mengentheoretischen Problemen mehrfach begegnen, und deshalb der Einführung einer zwischen $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{C}$ oder zwischen $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{C}$ vorhandenen Beziehung den Stempel der axiomatischen Notwendigkeit aufdrücken.

§ 1. *Die Aequivalenz.*

Die mathematischen Objecte, von denen im Folgenden die Rede sein wird, heissen *Mengen* (Teilmengen, Verbindungsmengen). Alle sollen denselben Aequivalenzbeziehungen gehorchen, die wir als *Axiome der Aequivalenz* ($\sim$) einführen. Sie lauten: Sind M, N, P verschiedene Mengen, so gilt

I. Aus $M \sim N$ folgt $N \sim M$.

II. Aus $M \sim N$ und $N \sim P$ folgt $M \sim P$.

---

[1]) Aus den Vordersätzen

$\mathfrak{A}$ ist nicht $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{A}$ ist nicht $\mathfrak{C}$

kann freilich in gewissen Fällen doch eine positive Folgerung gezogen werden und zwar für $\mathfrak{A}$ selbst. Nämlich dann, wenn man eine zwischen $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{C}$ bestehende positive Beziehung kennt. Aus den Sätzen:

Das Dreieck $\mathfrak{D}$ ist nicht spitzwinklig und
Das Dreieck $\mathfrak{D}$ ist nicht stumpfwinklig

folgt, dass $\mathfrak{D}$ rechtwinklig ist. Hier liegen nämlich nur scheinbar ausschliesslich negative Prämissen vor; zu ihnen kommt als positive der Satz: Jedes Dreieck ist entweder spitzwinklig oder stumpfwinklig oder rechtwinklig. Vgl. auch die Anmerkung auf S. 839.

Der Aequivalenzbegriff hat also sowohl *kommutativen,* wie auch *assoziativen* Character.

Aus diesen Axiomen folgt:

1. Aus $M \sim N$ und N *nicht* $\sim P$ folgt M *nicht* $\sim P$. Denn wäre $M \sim P$, so würde daraus in Verbindung mit $N \sim M$ gemäss I weiter $N \sim P$ folgen, im Gegensatz zur Voraussetzung.

Die Axiome I u. II zeigen, dass sie die Ausdehnung auf den Fall zulassen, dass M und N dieselbe Menge bedeuten. Wir fügen also als weiteres Axiom hinzu

III. Es ist $M \sim M$.

§ 2. *Teilmengen und Verbindungsmengen.*

Ist M' Teilmenge von M, so soll dies durch

$$M' \, t \, M$$

bezeichnet werden. Wir nehmen durchweg an, dass M' von M *verschieden* ist, und nennen insofern M' auch ächte oder eigentliche Teilmenge von M.

Für die Teilmengen sollen folgende Axiome gelten (*Axiome der Teilmengen*):

I. Aus $M' \, t \, M$ und $M'' \, t \, M'$ folgt $M'' \, t \, M$.

II. Jede Teilmenge M' von M bestimmt eindeutig eine zweite Teilmenge M_1 von M, die ihre *Komplementärmenge* bezüglich M heisst.

III. Die Komplementärmenge von M_1 ist wiederum M'.

Wir dürfen daher folgende Bezeichnungen einführen. Wir schreiben $M_1 \, k \, M'$ resp. $M' \, k \, M_1$ und setzen dem gemäss (III) in die Form

III'. Aus $M_1 \, k \, M'$ folgt $M' \, k \, M_1$.

Für die Beziehung von M_1 und M' zur Menge M selbst schreiben wir

$$M = (M_1, M') = (M', M_1),$$

und sagen, dass M in die Teilmengen M' und M_1 zerfällt. Zusammenfassend können wir also sagen:

Aus $M' \, t \, M$ folgt $M_1 \, t \, M$, $M_1 \, k \, M'$, $M' \, k \, M_1$, $M = (M', M_1)$.

Seien nun M und N zwei Mengen, so können bezüglich ihrer Teilmengen zwei Fälle eintreten. Entweder gibt es für M und N identische Teilmengen, oder es giebt keine solchen Teilmengen. In diesem Fall nennen wir die Mengen *fremd* zu einander, oder kurz fremd, und schreiben

$$M \, f \, N \text{ resp. } N \, f \, M.$$

Für fremde Mengen gilt der Satz:

1. Sind M und N fremde Mengen, so ist auch jede Teilmenge von M zu jeder Teilmenge von N fremd; d. h.

Aus $M f N$, $M' t M$, $N' t N$ folgt $M' f N'$.

Wären nämlich die Teilmengen M' und N' nicht fremd, und ist P eine in beiden enthaltene Teilmenge, so hätte man

$$P t M',\ M' t M \text{ und } P t N',\ N' t M,$$

und daher gemäss I auch

$$P t M \text{ und } P t N,$$

im Widerspruch mit der Voraussetzung.

1*a*. Der Satz gilt auch so, dass M' zu N selbst, und ebenso N' zu M fremd ist. Der Beweis ist derselbe.

Wir stellen weiter folgende Axiome auf:

IV. *Die beiden Komplementärmengen M' und M_1 einer Menge M sind fremde Mengen*; d. h.

Aus $M_1 k M'$ folgt $M_1 f M'$.

Diese Beziehung soll aber auch umgekehrt gelten; zu diesem Zweck führen wir folgendes weitere Axiom ein (*Axiom der Verbindungsmengen*).

V. *Zwei fremde Mengen N und P bestimmen eine und nur eine Menge M, deren Komplementärmengen sie sind*; d. h.

Aus $N f P$ folgt $N t M$, $P t M$ und $N k P$.

Die Axiome IV und V lassen sich also auch so auffassen, dass die Beziehungen $N k P$ und $N f P$ gleichwertig sind. Wir nennen die Menge (N, P) die *Verbindungsmenge* von N und P. Es folgt noch

2. Die Mengen N und P sind von ihrer Verbindungsmenge $M = (N, P)$ verschieden.

Denn da sie nach V Komplementärmengen von M sind, so ist jede eine ächte Teilmenge von M.

Die Menge (N, P) hat ausser N und P gemäss Axiom I auch jede Teilmenge N' und P' zu Teilmengen. Damit sind aber, wie wir durch ein weiteres Axiom festsetzen, nicht ihre sämtlichen Teilmengen erschöpft. Gemäss Satz (1) und (1*a*) ist auch N' zu P' fremd, ebenso N' zu P und N zu P'; nach Axiom V giebt es daher je eine Menge

$$(N', P'),\ (N, P') \text{ und } (N', P).$$

Für sie setzen wir nun fest:

VI. *Ist $M = (N,P)$ so sind auch die Mengen.*

$$(N', P'),\ (N', P),\ (N, P')$$

Teilmengen von M; es ist aber auch jede von N, N' P, P' verschiedene Teilmenge von dieser Form.

Wir folgern hieraus den Satz:

3. Ist $M = (N, P)$ und ist die Menge Q fremd zu N und fremd zu P, so ist sie auch fremd zu M; d.h.

Aus $Q f N$ und $Q f P$ folgt $Q f (N, P)$.

Wäre nämlich die Menge Q nicht fremd zu M, so gäbe es für sie und M eine identische Teilmenge; d.h. es gäbe eine Teilmenge Q', die gemäss VI eine der Formen

$$N, N', P, P', (N, P') \; (N', P) \; (N', P')$$

haben müsste. Diese Teilmenge Q' hätte also jedenfalls N oder P oder eine Teilmenge von N oder P als Teilmenge; d.h. es gäbe eine Teilmenge Q'' von Q', die mit N oder P oder einer Teilmenge von N oder P identisch wäre. Nun ist aber nach I Q'' auch Teilmenge von Q, und damit ergiebt sich ein Widerspruch gegen die Voraussetzung

Der Satz (3) lässt sich auch in die Form setzen:

3*a*. Ist die Menge Q nicht fremd zur Menge (N, P) aber fremd zu N, so ist sie nicht fremd zu P,

Will man den Begriff der Verbindungsmenge auf mehr als zwei Mengen ausdehnen, so hat man ein neues Axiom nötig. Es ist jedoch für das Folgende nicht erforderlich dies näher auszuführen.

§ 3. *Die Verknüpfung der Mengen.*

Die verschiedenen Beziehungen, die zwischen zwei Mengen M und N Platz greifen können, sind aus der folgenden von CANTOR angegebenen Aufzählung aller Möglichkeiten ersichtlich, die unsern Ausgangspunkt abgeben soll:

a. Es giebt ein $M' \sim N$, und ein $N' \sim M$.

b. Es giebt kein $M_1 \sim N$, aber ein $N' \sim M$.

c. Es giebt ein $M' \sim N$, aber kein $N_1 \sim M$.

d. Es giebt kein $M_1 \sim N$, und kein $N_1 \sim M$[1]).

Wir wollen diese vier Beziehungen durch

$$M a N, \; M b N, \; M c N, \; M d N \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (A)$$

darstellen. Man erkennt zunächst unmittelbar:

1. Die Beziehungen (*a*) (*b*) (*c*) (*d*) schliessen einander gegenseitig aus.

2. Die Beziehungen $M a N$ und $N a M$, ebenso $M d N$ und $N d M$ sind identisch. Die Beziehung $M b N$ ist identisch mit $N c M$.

Wir erörtern sofort, welche dieser Beziehungen sich auf den Fall ausdehnen lassen, dass M und N dieselbe Menge bedeuten. Es findet sich

[1]) Die Anwendung oberer und unterer Indizes bei den Teilmengen im positiven und negativen Fall soll im Allgemeinen zur Erleichterung der Auffassung beibehalten werden.

2*a*. Die Beziehungen $M\,b\,M$ und $M\,c\,M$ sind widerspruchsvoll. Sie fordern nämlich das gleichzeitige Bestehen von

$$M' \sim M \text{ und kein } M_1 \sim M.$$

Dagegen sind die Beziehungen $M\,a\,M$ und $M\,d\,M$ widerspruchsfrei. Uebrigens lässt sich dies auch als unmittelbare Folge von (1) und (2) auffassen.

Sei P eine weitere Menge, so besteht zwischen N und P ebenfalls eine der Beziehungen

$$N\,a\,P,\ N\,b\,P,\ N\,c\,P,\ N\,d\,P, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (B)$$

und es entsteht die Frage, welche Folgerung sich für die Mengen M und P einstellt, wenn man eine Beziehung der Reihe A mit einer Beziehung der Reihe B kombiniert. Diese Aufgabe lässt sich ohne Einführung neuer Axiome nicht erledigen. Ein erstes, das den Begriff der Teilmenge mit dem der Aequivalenz verbindet, sei das folgende:

I. *Aus den Relationen*

$$M'\,t\,M,\ M \sim N$$

lassen sich die Relationen

$$N'\,t\,M,\ N' \sim M'$$

folgern; d.h. Ist $M \sim N$, so bedingt eine jede Teilmenge M' von M die Existenz einer Teilmenge N' von N, die zu M' aequivalent ist.

Vielleicht mag man erwarten, dass die Menge N' als diejenige wolbestimmte Menge eingeführt wird, die der Menge M' *gemäss der zwischen M und N bestehenden Aequivalenz* entspricht. Aber dies ist für den hier vorgenommenen Aufbau — jedenfalls an dieser Stelle — weder möglich noch nötig. Es genügt, die *Existenz* einer Menge N' zu fordern; welches diese Menge ist, darf ganz offen bleiben. Es hängt dies damit zusammen, dass die Aequivalenz $M \sim N$ in ihrer besondern Eigenart hier nicht in Frage kommt; nur die Relationen, die die Eigenart des Aequivalenzbegriffs kennzeichnen, und für zwei Mengen und ihre Teilmengen bestehen, werden in Betracht gezogen.

Einen Teil der oben gestellten Frage hat bekanntlich schon Cantor selbst beantwortet; man zeigt leicht

3. Aus $M\,a\,N$ und $N\,a\,P$ folgt $M\,a\,P$.
4. Aus $M\,a\,N$ und $N\,b\,P$ folgt $M\,b\,P$.
5. Aus $M\,a\,N$ und $N\,c\,P$ folgt $M\,c\,P$.
6. Aus $M\,b\,N$ und $N\,b\,P$ folgt $M\,b\,P$.
7. Aus $M\,c\,N$ und $N\,c\,P$ folgt $M\,c\,P$ [1]).

[1]) Diese Tatsachen entsprechen bekanntlich dem Umstand, dass wenn man den Fällen *a*, *b*, *c* die Beziehungen „gleich", „kleiner", göszer" zuweist, die für

Die Beweise sind natürlich ausschliesslich auf die in a, b, c, d enthaltenen Beziehungen zu stützen. Ein Beispiel möge zeigen, wie sie sich führen lassen. Um aus den Relationen

$$M\,b\,N \text{ und } N\,b\,P \text{ weiter } M\,b\,P$$

zu folgern, haben wir von

$$\text{kein } M_1 \sim N, \text{ ein } N' \sim M$$
$$\text{kein } N_1 \sim P, \text{ ein } P' \sim N$$

auszugehen, und daraus die Beziehungen

$$\text{kein } M_1 \sim P, \text{ ein } P' \sim M$$

abzuleiten. Wir beweisen zunächst den zweiten Teil. Wegen $P' \sim N$ giebt es nach I eine Teilmenge $P'' \sim N'$, und aus $N' \sim M$ folgt nun $P'' \sim M$. Die Richtigkeit der ersten Behauptung erweisen wir indirect. Wäre nämlich ein $M' \sim P$, so folgte gemäss I aus $N' \sim M$ wiederum die Existenz einer Menge N'' von N', für die $N'' \sim M'$ sein müsste, und aus

$$M' \sim P, \; N'' \sim M' \text{ weiter } N'' \sim P,$$

während kein $N_1 \sim P$ sein kann.

Es bleibt noch übrig, das gleichzeitige Bestehen der Beziehungen

$$M\,b\,N \text{ und } N\,c\,P$$

zu untersuchen, sowie die Kombination von $M\,d\,N$ mit einer der Beziehungen

$$N\,a\,P, \; N\,b\,P, \; N\,c\,P, \; N\,d\,P.$$

Hier gilt zunächst, dass aus $M\,b\,N$ und $N\,c\,P$ eine bestimmte Beziehung zwischen M und P nicht folgt; d. h.

8. Mit $M\,b\,N$ und $N\,c\,P$ ist jede der vier Beziehungen $M\,a\,P$, $M\,b\,P$, $M\,c\,P$, $M\,d\,P$ verträglich.

Der Beweiss darf unterbleiben. Nur sei bemerkt dass dies dem realen Tatbestand entspricht, dessen axiomatische Grundlegung hier in Frage steht [1]).

Wir gehen nun zu dem Rest unseres Problems über und prüfen zunächst die Kombination von

$$M\,d\,N \text{ und } N\,d\,P \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (\alpha)$$

Die Frage lautet auch hier, ob die Beziehungen (α) eine *bestimmte* Beziehung zwischen M und P bedingen und eventuell *welche*. Hier liegt der in der Einleitung genannte Fall vor, dass es sich um lauter negative Prämissen handelt. Diese Prämissen sind

---

diese Beziehungen geltenden assoziativen Gesetze erfüllt sind (z. B. aus $a = b$ und $b = c$ folgt $a = c$ usw.)

[1]) Für Mächtigkeiten würden die Relationen $m < n$ und $n > p$ bestehen; sie bedingen keine Grössenbeziehung zwischen m und p.

$$\left.\begin{array}{l}\text{kein } M_1 - N,\ \text{kein } N_1 - M,\\ \text{kein } N_1 - P,\ \text{kein } P_1 - N.\end{array}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (\alpha')$$

Aus ihnen lässt sich auf directem Wege über die Beziehung von M zu P *nichts schliessen*. Teilweise gelingt es allerdings auf indirectem Wege; in einzelnen Fällen kommt nämlich dadurch zu den obigen Prämissen eine neue Tatsache hinzu, die positiver Natur ist. Um die Untersuchung durchzuführen, hat man nämlich zu prüfen, ob die Annahme einer der Beziehungen

$$M\,a\,P,\ M\,b\,P,\ M\,c\,P,\ M\,d\,P \quad \ldots\ldots \quad (\beta)$$

auf Grund der bisherigen axiomatischen Festsetzungen einen Widerspruch mit dem gleichzeitigen Bestehen der Beziehungen α bedingt, und zwar kommen naturgemäss hier nur die Axiome von § 1, das obige Axiom § 3, *1* und der obige Satz 2 in Frage. Diese Prüfung haben wir ausführlich vorzunehmen [1].

Zunächst sieht man leicht, dass die Beziehungen

$$M\,b\,P \text{ und ebenso } M\,c\,P$$

als Folgen von (α) auszuschliessen sind. Wegen Satz (2) kann man nämlich die Beziehungen (α) auch in die Form

$$P\,d\,N \text{ und } N\,d\,M$$

setzen, und müsste daher als Folgerung von (α) auch

$$P\,b\,M \text{ oder } P\,c\,M$$

erhalten. Aber $M\,b\,P$ und $P\,b\,M$, und ebenso $M\,c\,P$ und $P\,c\,M$ sind nach Satz (2) nicht identisch, womit die Behauptung erwiesen ist [2].

---

[1]) In den Math. Ann. Bd. 72, S. 551 (1912) ist diese Untersuchung schon teilweise durchgeführt worden.

[2]) Die logische Eigenart des oben behandelten Problems entspricht also nicht ganz dem in der Einleitung genannten Tatbestand. Es lautet nämlich genauer so: Welche von vier möglichen Beziehungen wird durch die dem Problem eigentümlichen nur negativen Prämissen ausgeschlossen? Bei der Annahme, $M\,b\,N$ oder $M\,c\,N$ seien die Folgen dieser negativen Prämissen, wird von selbst eine neue Tatsache eingeführt; die Symmetrie der Beziehungen $M\,d\,N$ und $N\,d\,P$ bezüglich M und P steht nämlich im Gegensatz zu der Unsymmetrie der Folgerungen $M\,b\,P$ oder $M\,c\,P$ für M und P. Und daher ergab sich oben ein Resultat. Die Annahme, $M\,a\,P$ oder $M\,d\,P$ seien die Folgen der negativen Prämissen, liefert dagegen eine solche neue Tatsache nicht; es ergiebt sich daher, wie das obige weiter zeigt, ein Resultat nicht.

Allgemeiner gesprochen: Wenn die Prämissen: $\mathfrak{A}$ ist nicht $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{B}$ ist nicht sich auch in die Form setzen lassen $\mathfrak{C}$ ist nicht $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{B}$ ist nicht $\mathfrak{A}$, so kann damit nur eine solche Beziehung zwischen $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{C}$ vereinbar sein, die zugleich die *nämliche* Beziehung zwischen $\mathfrak{C}$ und $\mathfrak{A}$ bedeutet. Eine genauere Analyse des hiermit mehrfach besprochenen logischen Problems von Seiten der Logiker wäre sehr erwünscht. Das letzte Wort soll mit dem vorstehenden nicht gesprochen sein.

Es ist weiter zu untersuchen, ob sich die Beziehung

$$M\,a\,P \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (\gamma)$$

als Folge von (α) einstellen kann. Hier ist ein Resultat, das dies unmöglich macht, nicht erhältlich. Die Beziehung $M\,a\,P$ bedeutet nämlich

$$\text{ein } M' \frown P, \text{ ein } P' \frown M \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (\gamma')$$

Die Verbindung mit (α) liefert gemäss § 1 die weiteren Relationen

$$\text{kein } N_1 \frown P', \text{ kein } N_1 \frown M'.$$

Genauer bedeutet dies: Es giebt eine Teilmenge P', der keine Teilmenge von N aequivalent ist, und es giebt auch eine Teilmenge M', der keine Teilmenge von N aequivalent ist. Dies stellt aber einen Widerspruch zu (α') oder zu (γ') nicht dar.

Es soll noch eine zweite Prüfung vorgenommen werden; wir haben auch den assoziativen Character der Beziehungsregeln in Betracht zu ziehen. Ist $M\,a\,P$ das Resultat von (α), so heisst dies, dass das gleichzeitige Bestehen von

$$M\,d\,N,\; N\,d\,P,\; M\,a\,P$$

nicht widerspruchsvoll sein darf. Nun sollen aber zwei von diesen Beziehungen stets eine dritte bedingen, und daraus folgt, dass

$$\text{aus } M\,a\,P \text{ und } P\,d\,N \text{ wieder } M\,d\,N$$
$$\text{und aus } N\,d\,M \text{ und } M\,a\,P \text{ wieder } N\,d\,P$$

folgen muss. Es ist nun die Frage, ob diese Regeln einen widerspruchslosen Character haben. Dies ist in der Tat der Fall. Man sieht es am einfachsten daraus, dass man die assoziativen Gesetze, die die Beziehungen (a) und (d) mit einander verbinden, wenn man noch Satz (3) beachtet, in die einfache Form

$$(a\,a) = (d\,d) = a, \quad (a\,d) = (d\,a) = d$$

setzen kann; sie sind das genaue Analogen zu den Vorzeichenregeln

$$(+)(+) = (-)(-) = +\,; \quad (+)(-) = (-)(+) = -,$$

deren assoziativer Gesamtcharacter feststeht.

Wir haben endlich noch die Beziehung

$$M\,d\,P \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (\delta)$$

als mögliche Folge der Beziehungen (α) zu erörtern. Sie bedeutet

$$\text{kein } M_1 \frown P, \text{ kein } P_1 \frown M \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (\delta')$$

Hier zeigt sich zunächst, dass sich aus ihr und den Relationen (α') weitere directe Folgerungen überhaupt nicht entnehmen lassen, da sie jetzt *samt und sonders* negativer Natur sind. Wir prüfen auch hier noch den assoziativen Gesamtcharacter. Ist $M\,d\,P$ das Resultat von $M\,d\,N$ und $N\,d\,P$, so bedingt es jetzt, dass

aus $M\,d\,P$ und $P\,d\,N$ wieder $M\,d\,N$
und aus $M\,d\,M$ und $M\,d\,P$ wieder $M\,d\,P$

folgt; hier aber ist der widerspruchsfreie Character evident. Also folgt:

9. *Mit den Beziehungen MdN und NdP kann sowol die Beziehung MaP, wie MdP zugleich bestehen.*

Keine der beiden Annahmen γ und δ führt also auf einen Widerspruch mit den in (a') enthaltenen Prämissen; wir können daher auf diesem Wege nicht zu einem Resultat über die vorliegende Frage gelangen. Man muss daher in der Tat die Folgerung, die sich aus MdN und NdP ergiebt, *axiomatisch einführen*; naturgemäss so, wie es durch den realen Tatbestand der Mengenlehre gefordert wird. Ihn aufzubauen ist ja einer der Zwecke dieser Darstellung. Wir setzen daher fest (*Axiom der Verknüpfung*)

II. *Aus $Md\,N$ und $N\,d\,P$ folgt $M\,d\,P$.*

Hieraus erhalten wir nun leicht die Antwort auf die noch ausstehenden Verknüpfungen für die Beziehungen (A) und (B). Zunächst beweist man

10. Aus $M\,b\,N$ und $N\,d\,P$ folgt $M\,b\,P$.

10a. Aus $M\,c\,N$ und $N\,d\,P$ folgt $M\,c\,P$.

Für den Beweis von (10) haben wir auszugehen von

$$\text{kein } M_1 \sim N, \text{ ein } N' \sim M,$$
$$\text{kein } N_1 \sim P, \text{ kein } P_1 \sim N,$$

und daraus die Beziehung $M\,b\,P$, also

$$\text{kein } M_1 \sim P, \text{ ein } P' \sim M$$

abzuleiten. Wir folgern zunächst, dass eine Beziehung

$$M'' \sim P$$

unmöglich ist. Aus $N' \sim M$ würde nämlich auf Grund dieser Annahme die Existenz einer Teilmenge N'' folgen, für die

$$N'' \sim M'' \sim P$$

wäre, im Widerspruch zu kein $N_1 \sim P$. Damit ist die Beziehung kein $M_1 \sim P$ erwiesen. Es ist jetzt noch zu zeigen, dass es ein $P' \sim M$ giebt. Wäre dies nicht der Fall, so bestände auf Grund des vorstehenden jetzt die Beziehung

$$\text{kein } M_1 \sim P, \text{ kein } P_1 \sim M,$$

also die Relation $M\,d\,P$, und zusammen mit der vorausgesetzten Beziehung $P\,d\,N$ folgte gemäss Axiom II die Beziehung $M\,d\,N$, im Widerspruch zu $M\,b\,N$. Damit ist der Beweis wieder geliefert. Ebenso wird der Beweis für $M\,c\,N$ und $N\,d\,P$ geführt, was einer ausführlichen Darstellung nicht bedarf.

Wir haben schliesslich noch die Kombination von

$$M\,a\,N \text{ und } N\,d\,P$$

zu erörtern. Wir folgern zunächst, dass diese beiden Relationen an sich nur die Folge

$$M\,d\,P$$

gestatten. Wir haben auszugehen von

$$M' \sim N,\ N' \sim M \text{ und}$$
$$\text{kein } N_1 \sim P, \text{ kein } P_1 \sim N,$$

und zeigen zunächst, dass hiermit nur

$$\text{kein } M_1 \sim P, \text{ kein } P_1 \sim M,$$

verträglich sind. Gäbe es nämlich eine Menge $M'' \sim P$, so folgerte man wie oben eine Relation

$$N'' \sim M'' \sim P$$

im Widerspruch mit der Voraussetzung: kein $N_1 \sim P$; ebenso folgt die Unmöglichkeit einer Beziehung $P'' \sim M$. Es kann also an sich nur die Relation

$$M\,d\,P$$

bestehen. Wiederum ist noch der assoziative Character des Resultats zu prüfen. Diese Prüfung führt hier auf einen Widerspruch. Aus $M\,d\,P$ und $N\,d\,P$ würde nämlich gemäss dem Axiom II $M\,d\,N$ folgen, im Widerspruch mit der Annahme $M\,a\,N$. Das gleichzeitige Bestehen von $M\,a\,N$ und $N\,d\,P$ führt also auf einen Widerspruch; d.h.

11. *Die Beziehungen $M\,a\,N$ und $N\,d\,P$ können nicht zugleich bestehen.*

Dagegen sei ausdrücklich festgestellt, dass die Sätze (10) und (10*a*) einen solchen Widerspruch nicht herbeiführen. Denn gemäss (2) ist $M\,b\,P$ mit $P\,c\,M$ identisch, und die beiden Beziehungen

$$P\,c\,M \text{ und } M\,b\,N$$

sind, wie wir oben unter (8) erwähnten, mit jeder der vier an sich möglichen Beziehungen zwischen N und P verträglich.

Damit ist unsere Untersuchung abgeschlossen; sie zeigt zugleich *die Widerspruchslosigkeit des Axioms II*. Wir ziehen aus ihm zunächst noch eine Folgerung; nämlich die, dass der Satz (11) auch in der Weise gilt, dass er das gleichzeitige Bestehen von

$$M\,a\,M \text{ und } M\,d\,N, \text{ sowie von } M\,a\,N \text{ und } N\,d\,N$$

ausschliesst. Aus $M\,a\,M$ folgt $M' \sim M$ und hieraus gemäss § 3, I

$$M'' \sim M' \sim M,$$

und daher besteht auch die Relation

$$M'\,a\,M;$$

diese kann aber nach Satz (11) nicht mit $M\,d\,N$ zugleich bestehen.

Weiter folgt aus $M\,a\,N$ zunächst

$$M' \frown N,\ N' \frown M,$$

also auch $N'' \sim M' \sim N$, während dagegen $N\,d\,N$ besagt, dass *kein* $N_1 \sim N$ ist. Also

11*a*. *Die Beziehungen* $M\,a\,M$ *und* $M\,d\,N$, *ebenso* $M\,a\,N$ *und* $N\,d\,N$ *schliessen einander aus.*

Es ergiebt sich damit das folgende Schlussresultat. M*it den Beziehungen*

$$M\,d\,N \text{ und } N\,d\,P$$

erscheint sowol die Folgerung $M\,a\,P$, *wie auch die Folgerung* $M\,d\,P$ *verträglich.* Wird die Relation $M\,d\,P$ axiomatisch als Folgerung eingeführt, so bedingt dies, dass die Beziehungen $M\,a\,N$ und $N\,d\,P$ nicht zugleich bestehen können; würde man dagegen die Beziehung $M\,a\,P$ axiomatisch als Folgerung einführen, so ergiebt sich ein derartiges Resultat nicht. Trotzdem erfordert der Aufban der Mengenlehre die Einführung der Folgerung $M\,d\,P$. Auf die Deutungsmöglichkeit der axiomatischen Annahme $M\,a\,P$ komme ich in § 7 zurück.

Für die Beziehungen (a), (b), c, d gelten noch die folgenden besonderen Sätze:

12. Aus den Relationen

$$M\,a\,N,\ M\,b\,N,\ M\,c\,N,\ M\,d\,N$$

und

$$M \frown \mathfrak{M},\ N \frown \mathfrak{N}$$

folgt auch

$$\mathfrak{M}\,a\,N,\ \mathfrak{M}\,b\,N,\ \mathfrak{M}\,c\,N,\ \mathfrak{M}\,d\,N$$

und

$$M\,a\,\mathfrak{N},\ M\,b\,\mathfrak{N},\ M\,c\,\mathfrak{N},\ M\,d\,\mathfrak{N}$$

Für den Beweis mag ein Beispiel genügen. Werde von

$$M\,b\,N \text{ und } M \frown \mathfrak{M}$$

ausgegangen, so heisst dies

$$N' \frown M, \text{ jedes } M_1 \text{ nicht } \frown N.$$

Wir erhalten daher, falls $M_1 \sim \mathfrak{M}_1$ ist, gemäss § 1 sofort

$$N' \frown \mathfrak{M}, \text{ jedes } \mathfrak{M}_1 \text{ nicht } \frown N,$$

womit die Behauptung erwiesen ist.

13. *Aus* $M'\,t\,M$ *folgt* $M'\,a\,M$ *oder* $M'\,b\,M$; *d.h. Für jede Teilmenge* M' *gilt entweder* $M'\,a\,M$ *oder* $M'\,b\,M$.

Es giebt nämlich eine Teilmenge von M, die aequivalent M' ist, nämlich M' selbst, und daher ist die Beziehnng (c) und (d) ausgeschlossen.

14. Aus $M' \, t \, M$ und $M \, b \, N$ folgt $M' \, b \, N$;
d.h. Besteht die Beziehung $M \, b \, N$, so besteht für jede Teilmenge M' von M die Beziehung $M' \, b \, N$.

Man hat nämlich gemäss (13) und nach Voraussetzung

$$M' \, a \, M \text{ oder } M' \, b \, M \text{ und } M \, b \, N,$$

und damit gemäss Satz (4) und (6) die Behauptung.

15. Aus $M' \, t \, M$, $M'' \, t \, M'$, $M'' \, b \, M'$ folgt $M'' \, b \, M$;
d.h. Sind M' und M'' Teilmengen von M, für die die Beziehung $M'' \, b \, M'$ gilt, so ist auch $M'' \, b \, M$[1].

Man hat nämlich wieder zugleich (nach 13)

$$M'' \, b \, M' \text{ und } M' \, a \, M \text{ oder } M' \, b \, M$$

und folgert daraus wie eben $M'' \, b \, M$.

---

[1]) Dieser Satz berührt sich inhaltlich mit dem Satz 25 in Zermelos Grundlagen (Math. Ann. 65, S. 271).

Mikrobiologie. — De Heer M. W. BEIJERINCK biedt een mededeeling aan over: „*Chemosynthese by denitrificatie met zwavel als energiebron.*"

Terwijl bij photosynthese organische stof uit koolzuur ontstaat met licht als energiebron, geschiedt dit bij chemosynthese door chemische energie. Organismen met photo- of chemosýnthese worden autotroph genoemd; voeding met andere organische stoffen heet heterotrophie. Het product der chemosynthese is de lichaamszelfstandigheid der bewerkers, die altijd sporen-vrije bakteriën zijn.

Chemosynthese bij denitrificatie met zwavel als energiebron heb ik 16 April 1903 op het 9e Natuur- en Geneesk. Congres beschreven.[1]) Toen meende ik, dat daarbij een fakultatief anaërobe bakterie betrokken was, die zich moeielijk door de methode der plaatkulturen liet isoleeren. Deze soort zou zooveel organische stof door chemosynthese moeten voortbrengen, dat daarvan de vele direkt zichtbare met organisch voedsel denitrificeerende bakteriën der zwaveldenitrificaties zouden kunnen leven. Dit is gebleken niet zoo te zijn, feitelijk zijn juist deze laatste ook de bewerkers der zwavel-denitrificatie. Zij laten zich gemakkelijk zuiver kweeken op vleesch-agar of -gelatine, maar zij verliezen daarbij, en dat is het nieuwe inzicht, hun autotrophie tegelijk met het vermogen tot zwavel-denitrificatie, terwijl zij het denitrificatie-vermogen met organisch voedsel behouden. De oorzaak van dit verlies is gelegen in den groei met organisch voedsel. Daar dit verlies erfelijk standvastig is doet zich hier een dergelijk geval voor als ik vroeger heb beschreven voor het nitraatferment en dat ik physiologische soortvorming noemde.[2]) Even als ik toen den oligotrophen en den polytrophen toestand onderscheiden heb, kan in dit geval van den *autotrophen* en den *heterotrophen* toestand van de bewerkers gesproken worden.[3]) De heterotrophe vorm is dus een of andere gewone denitrificeerende bakteriënsoort.

---

[1]) Phénomènes de réduction produits par les microbes. Archives Néerland. Sér. 2. T. 9, Pag. 153, 1904.

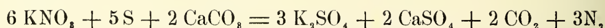
[2]) Deze Verslagen Deel 23, Pag 1163, 28 Maart (10 April) 1914.

[3]) Daar het bestaan van chemosynthese bij de zwaveldenitrificatie zeker bewezen is maar niet voor de nitratatie, kon in beide gevallen niet de zelfde nomenclatuur gevolgd worden.

Bij de geringe bekendheid, die de chemosynthese tot nu toe verkregen heeft zal ik beginnen met de oorspronkelijke proef nog eens te beschrijven.[1]

Inrichting en verloop der proef.

Brengt men een mengsel van zwavel[2] en krijt in een salpeteroplossing en voegt daaraan tuinaarde of grachtmodder toe dan ontwikkelt zich daaruit bij kamertemperatuur weldra een stroom van gas, dat uit vrije stikstof en koolzuur bestaat. Daarbij heeft denitrificatie van den salpeter plaats; de zwavel wordt geoxydeerd tot zwavelzuur, dat men terugvindt als gips en kaliumsulfaat, volgens de formule



$$6\,KNO_3 + 5\,S + 2\,CaCO_3 = 3\,K_2SO_4 + 2\,CaSO_4 + 2\,CO_2 + 3N_2$$

waarbij per gram ontleed nitraat omstreeks 1 cal. vrijkomt. Als het proces krachtig is geworden komt de modder met het gas naar boven en indien de proef in een glaskolf verloopt kan het bezinksel als een slijmige massa met het gas naar buiten vloeien. Het slijm waardoor het bezinksel wordt samengehouden is bakteriënslijm.

Gebruikt men voor de proef: gedistilleerd water met 10 % krijt, 10% zwavel, 2% kalisalpeter, 0.02% bikaliumfosfaat, 0.02 chloormagnesium, en infekteert men dit mengsel met een vlokje uit de genoemde denitrificatie, dan ziet men bij 25° à 30° C. na eenige dagen juist dezelfde verschijnselen als bij het gebruik van grond, alleen met iets minder intensiteit, blijkbaar is dus de aanwezigheid van den grond gunstig. Laat men den voor deze proef gebruikten grond of grachtmodder vooraf eenige dagen onder een verdunde salpeteroplossing staan zoodat daaruit alle voor denitrificatie geschikte organische stoffen kunnen verdwijnen, dan blijft deze grond toch voor de zwavel-krijt-proef dezelfde geschiktheid behouden, zoodat de daarin aanwezige organische stof niet de oorzaak van de gunstige werking op het proces zijn kan. Deze schijnt te berusten op het in den grond voorkomende colloidale kiezelzuur en het aluminiumsilicaat, die als katalysatoren moeten beschouwd worden, welke de ontleding versnellen. Zoo verloopt in een thiosulfaat-denitrificatie de reaktie veel sneller bij aanwezigheid van krijt en bolus (aluminiumsilicaat) dan met krijt alleen.

---

[1] Een overzicht der voornaamste chemosynthesen is te vinden in mijn stuk: Bildung und Verbrauch von Stickoxydul durch Bakteriën. Centralbl. f. Bakteriologie 2te Abt. Bd. 25, Pag. 30, 1910.

[2] De zwavel kan door thiosulfaat ($Na_2\,S_2\,O_3$) vervangen worden.

De salpeteroplossing kan in de meest verschillende concentraties gebruikt worden. Zelfs in 10°/₀ met duinwater gemaakte oplossingen, welke met zwavel en krijt tot een brei waren opgewreven zag ik, bij kamertemperatuur, spontaan sterke gasontwikkeling gepaard met slijmvorming. Het gas was koolzuur en stikstof; stikstofoxydule scheen geheel afwezig. Het slijm is bakteriënslijm grootendeels uit verschillende variëteiten van *Bacterium denitrificans* en *B. stutzeri* bestaande. De hoeveelheid daarvan is zoo groot, dat de vorming alleen kan verklaard worden door aan te nemen, dat *B. d.* en *B. stutzeri* zelve dit slijm voortbrengen.

Geheel daarmede in overeenstemming is het resultaat der proef met gedistilleerd water. In een gesloten flesch is het verloop daarvan juist hetzelfde als bij luchttoetreding, waaruit overtuigend blijkt, dat de aanwezigheid van organische stof onnoodig is voor de ontwikkeling der zeer rijke bacteriën-flora, die in de gedaante van vlokken het krijt en de zwavel inhult en waartusschen men overal infusoriën en monaden waarneemt die zich van de bakteriën voeden. Blijkbaar wordt hier dus de organische stof der bakteriënlichamen gevormd uit het koolzuur terwijl de daarvoor noodige chemische energie door de oxydatie van de zwavel ontstaat. Wij hebben hier dus met chemosynthese te doen, en er is geen tweede proces bekend, waarbij men zich op eenvoudiger wijze organische stof door chemosynthese gevormd verschaffen kan, dan juist door deze anorganische denitrificatie[1]).

Ververscht men, zoodra de gasontwikkeling vermindert, de salpeteroplossing die boven het bezinksel staat, dan keert de activiteit weder terug[2]). Wanneer dit eenige malen herhaald is, verandert het bezinksel in een slijmmassa die zoo rijk is aan slijmvormende bakteriën, dat bij verhitting op een platinablik in de BUNSEN-vlam een zwarte koolmassa ontstaat. Ook met geconcentreerd zwavelzuur laat zich gemakkelijk verkooling aantoonen. Daar het stikstofgehalte van dit slijm geringer is dan 2°/₀ moet het in hoofdzaak uit celstofachtige wandstof bestaan. Dit slijm is dus het hoofdproduct der chemosynthese[3]).

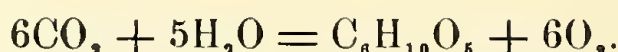
---

[1]) Wel is de door NIKLEWSKY en LEBEDEFF beschreven oxydatie van knalgas bij aanwezigheid van koolzuur en grond een even vruchtbare en overtuigende chemosynthese, maar de proef is uit den aard der zaak minder éénvoudig.

[2]) Ook toevoeging van soda inplaats van verversching werkt gunstig. Blijkbaar wordt het opgeloste zwavelzuur door het bezonken krijt moeielijk geneutraliseerd.

[3]) Zie ook: A. J. LEBEDEFF, Ueber die Assimilation des Kohlenstoffs bei wasserstoff-oxydierenden Bakteriën. Berichte d. Deutschen Botan. Gesellsch. Bd 27, Pag. 598, 1909. Hij zegt dat de bakteriën knalgas kunnen oxydeeren bij afwezigheid van CO_2; dit is echter blijkbaar onjuist. Ook houdt hij geen rekening met de belangrijke hoeveelheid zuurstof, welke bij de denitrificatie door de waterstof van den salpeter, die hij als stikstofbron gebruikt, ter beschikking komt.

Het ontstaat blijkbaar op overeenkomstige wijze uit het koolzuur als het zetmeel in de bladgroenkorrels bij photosynthese, dus volgens de formule



$$6CO_2 + 5H_2O = C_6H_{10}O_5 + 6O_2.$$

Hierbij wordt dus ook zuurstof in vrijheid gesteld, hetgeen de gemakkelijkheid van het verloop van het proces in een gesloten flesch verklaart, wanneer men bedenkt, dat alle denitrificeerende bakteriën behalve de salpeterzuurstof ook een weinig vrije zuurstof noodig hebben.

Even als de organische denitrificaties kan die met zwavel juist zoo goed in het duister als in het licht plaats hebben.

De kwantitatieve bepaling van de daarbij gebonden koolstof werd als volgt uitgevoerd. Het bezinksel werd met zoutzuur en daarna met kaliloog behandeld voor de verwijdering van het krijt en de zwavel, waarbij zeker een belangrijk deel der organische stof verloren gaat. In het terugblijvende gipshoudende neerslag werd, volgens de methode van HERZFELD-WOLFF-DEGENER [1]) door oxydatie met bichromaat en zwavelzuur de organische stof als koolzuur bepaald. Na een kultuurtijd van omstreeks zes weken werd op die wijze per gram geoxydeerde zwavel omstreeks 0,05 gram koolzuur gevonden, hetgeen aan 0,013 gram organische koolstof beantwoordt. [2]) Deze hoeveelheid zal echter zeker verdubbeld moeten worden, omdat door de extractie met zoutzuur en kaliloog minstens het halve gewicht van het bakteriënmateriaal in oplossing en verloren is gegaan. Ik schat de produktie aan organische koolstof ten opzichte van de geoxydeerde zwavel daarom op 1 à 2 gewichtsprocenten.

Oude kulturen, waarin veel organisch materiaal ontstaan en het nitraat verdwenen is, ontwikkelen zwavelwaterstof blijkbaar tengevolge van sulfaatreduktie en wellicht ook direkt uit de nog aanwezige zwavel, terwijl de daarvoor noodige waterstof dan van het door chemosynthese gevormde organische materiaal moet afkomstig zijn. Zulke vloeistoffen wemelen ten slotte van infusoriën en monaden en allerlei andere leden van de zoo opmerkelijke „zwavelflora" en -„fauna".

Het mikroskopische beeld der bakteriënvlokken tijdens de periode der chemosynthese is dat van zeer kleine, ten deele bewegelijke

[1]) F. TIEMANN und A. GÄRTNER. Die chemische, mikroskop. und bakteriol. Untersuchung des Wassers. 3te Aufl. Pag. 247, 1889.

[2]) De getallen die de heer JACOBSEN bij de oxydatie van zwavel door bakteriën aan de lucht gevonden heeft, komen hiermede vrijwel overeen. (Die Oxydation des elementaren Schwefels durch Bakteriën. Folia microbiol. Jahrg. 1, Pag. 487, 1912.

staafjes en mikrokokken. De bewegelijke mikrokokken herinneren aan *Nitrosomonas* en andere mikromonaden.

Sporenvormers met chemosynthese bestaan niet.

Plaatkultuur.

De bewerkers van de denitrificatie met zwavel heb ik op verschillende vaste kultuurbodems trachten te isoleeren, echter met het gevolg, dat de op organische bodems zuiver gekultiveerde koloniën in het anorganische mengsel meestal niet of slechts zwak denitrificeerden, *alleen die der kiezelplaten waren slechts weinig verzwakt.* De gebruikte bodems waren: uitgewasschen agar opgelost in gedistilleerd water met voedingszouten; of leidingwateragar met 1 °/₀ zwavel of ½ °/₀ thiosulfaat, 0,1 °/₀ kalisalpeter en 0,02 °/₀ bikalium fosfaat; of kiezelplaten met hetzelfde mengsel, waaraan krijt was toegevoegd; of, eindelijk gewone bouillonagar en bouillongelatine.

Wat de kultuurbodems betreft, die organische stof bevatten, het volgende. Worden daarop vlokjes van de zwaveldenitrificaties afgestreken en bij 30° C. gekultiveerd, dan verkrijgt men reeds binnen 24 uur goed onderscheidbare koloniën, die vooral op de vleeschbouillonplaten met opmerkelijk groote snelheid voortgroeien. De twee of drie hoofdsoorten, welke onder de denitrificatoren zijn te herkennen laten zich daarbij gemakkelijk onderscheiden. Op de bodems zonder thiosulfaat maar met zwavel blijven de koloniën klein en zijn niet voldoende onderscheidbaar wegens de troebeling van den bodem; toch heb ik ook deze koloniën verder onderzocht door daarvan afstrijksels te maken op bouillonagarplaten steeds met het resultaat, dat zij zich daarop meer of minder gemakkelijk ontwikkelen. Koloniën, die dit niet doen heb ik niet gevonden.

Ook heb ik getracht met die gedeelten van de streepen op de zwavel en thiosulfaatplaten, welke zich tusschen de koloniën bevonden, anorganische denitrificaties te verkrijgen, maar zoowel bij aërobe als anaërobe uitzaaiing steeds te vergeefs. Met kleurmiddelen en mikroskopisch konden in deze tusschenruimten ook geen bakteriën of mikroben van anderen aard gevonden worden. Het is derhalve zeker dat de bewerkers van de anorganische denitrificatie tot koloniën uitgroeien zoowel op de zwavel-krijt- als op de thiosulfaatplaten en, zooals beneden nog nader zal blijken ook op de gewone bouillonplaten. De zeer onwaarschijnlijke hypothese, dat zij obligate anaëroben zouden kunnen zijn is door deze waarnemingen weerlegd. Deze ervaringen zijn in goede overeenstemming met de opvatting, dat de bewerkers door den groei bij toetreding van de lucht en bij aanwezigheid van organische stof hun vermogen tot autotrophie verliezen.

Ter vergelijking van den vleeschbouillon- met den thiosulfaatbodem, heb ik de volgende proef gedaan.

Een platinadraad werd zoodanig gebogen dat aan het eene uiteinde een oogje voorkwam, waarin gemakkelijk vloeistofdroppels konden opgenomen worden telkens van gelijke grootte, terwijl het andere einde tot een cirkelvormigen voet was gekromd, die plaatsing op de weegschaal en de gewichtsbepaling van het opgenomen vloeistofdroppeltje mogelijk maakte. Nu werden met het oogje gelijke droppels der anorganische denitrificaties genomen en ter vergelijking gelijkmatig afgestreken op een thiosulfaatplaat en een vleeschbouillonplaat. Hierbij bleek dat het aantal, evenals de soorten van de tot ontwikkeling komende koloniën, ongeveer hetzelfde was. Dat hierbij geen vergissing begaan werd ten aanzien der soortbepaling was af te leiden uit het feit, dat alle op de thiosulfaatplaat ontwikkelde koloniën bij afstrijking op de vleeschbouillonplaten zich ook flink ontwikkelden, op overeenkomstige wijze als dit vroeger ook reeds werd aangegeven voor de op de zwavelkrijtplaten gegroeide koloniën.

Uit het voorgaande volgt derhalve met zekerheid, dat de mikroben, die de anorganische denitrificatie veroorzaken, op de genoemde kultuurplaten tot koloniën uitgroeien.

Deze vaststelling is daarom van bijzonder belang omdat de koloniën, wanneer zij in het anorganische zwavel-krijtmengsel teruggebracht worden, in het geheel niet of slechts uiterst zwak denitrificeeren, dat is dat zij hun vermogen tot chemosynthese geheel of bijna geheel verloren hebben. [1])

Dit geldt niet alleen van de reine koloniën afzonderlijk, maar ook van de combinaties die er van gemaakt kunnen worden. Zelfs wanneer het geheele bakteriënmengsel, dat op de kultuurplaten tot koloniën is uitgegroeid in het anorganische medium wordt teruggebracht, heeft er slechts een zwakke of in het geheel geen chemosynthese of denitrificatie plaats. Op de thiosulfaatplaten behouden de kiemen hun autotrophie langer dan op de bouillonplaten maar ook daarop gaat dat vermogen tenslotte verloren. Deze omstandigheid was de oorzaak van den schijn van het bestaan van een specifiek anaëroben bewerker. Welke de aanleiding is van het verlies der autotrophie, is nog niet geheel duidelijk. Met zekerheid kan alleen gezegd worden, dat dit verlies tot stand komt, wanneer de betrokken

---

[1]) In „Untersuchungen über die Physiologie denitrifizirender Schwefelbakteriën, Sitzungsberichte Heidelberger Akademie. Biol. Abt. 1912" is R. LIESKE tot een ander resultaat gekomen.

kiemen zich bij *voeding met organisch voedsel*, op of in organische kultuurbodems vermeerderen.

Vooral op de bouillonplaten bij 30° C. is de ontwikkelingssnelheid der koloniën groot. Naar het schijnt zijn daarbij een vier of vijftal soorten betrokken. Drie of vier ervan denitrificeeren in vleeschbouillon met 0.1 à 1°/₀ kaliumnitraat krachtig en zij hebben zoozeer de overhand, dat niet denitrificeerende soorten in het koloniënmengsel moeielijker te vinden zijn. Er bestaat zelfs geen zekerder en gemakkelijker methode om denitrificatoren van organisch voedsel te verkrijgen dan juist de zwavel- of thiosulfaat-krijt-nitraat-proef. Want terwijl het dikwijls moeielijk is om uit de organische denitrificaties de bewerkers af te zonderen,[1]) is dit hier volstrekt niet het geval.

Onder de op de platen gekweekte koloniën uit het anorganische mengsel zijn er, zooals werd opgemerkt, enkele te vinden die met organisch voedsel niet denitrificeeren. Waarschijnlijk leven zij in de zwavel-krijtkulturen als saprophyten ten koste van de organische stof door de autotrophen gevormd.

Op kiezel-thiosulfaat-nitraat-krijtplaten ontwikkelen zich na 2 à 3 weken geelachtige koloniën van 1 à 1½ mM. middellijn en bijna 1 mM. hoog, blijkbaar autotroph. In het door uitkoken luchtvrij gemaakte anorganische mengsel gebracht, geven zij bij 28° C. reeds na 24 uur een krachtige denitrificatie. Bij uitzaaiing op vleeschgelatine blijken de koloniën te bestaan uit twee weeke variëteiten[2]) van *B. stutzeri*, die de gelatine niet smelten en waarvan de éene nog de bekende struktuur vertoont, terwijl de tweede, die verreweg het algemeenste is, die struktuur geheel mist en uit een witte zachte massa van uiterst kleine staafjes bestaat. In bouillon-nitraat vertoonen beide krachtige denitrificatie; vooral bij den weeken vorm is dit vermogen buitengewoon ontwikkeld, zoodat het verreweg de sterkste denitrificeerende bakterie is, welke ik ken. Bij terugenten uit het organische voedsel in het anorganische blijkt ook hier, dat chemosynthese en anorganisch denitrificatievermogen dan verdwenen zijn.

De belangrijkste soorten.

De koloniën uit de zwavel-krijt-denitrificaties die zich op de

[1]) De belangrijkste denitrificeerende bakterie van den grond, de sporen vormende *Bacillus nitroxus*, kan in plaatkulturen wel aëroob gekweekt worden, maar verliest daarbij het denitrificeerende vermogen geheel of gedeeltelijk. Bij sommige soorten zooals *Bacterium stutzeri*, *B. pyocyaneum*, *B. denitrofluorescens* is dit niet het geval; zij behouden, bij volle aëratie gekweekt in plaatkulturen en in de collecties, in den loop van jaren hun denitrificeerend vermogen onveranderd.

[2]) Eigenlijk drie variëteiten, maar de derde, die het karakter van de gewone, taaie geplooide koloniën van *B. stutzeri* vertoont, is zeldzamer.

vleeschbouillon-platen ontwikkelen zijn ten deele door carotine[1]) geel of roodbruin gekleurd, verreweg het meerendeel is echter kleurloos. De bruine soort is een mikrokok die de kultuurgelatine versmelt en waarvan de individueele bakteriën veel in grootte verschillen; de kleine zijn sterk bewegelijk, maar zij verliezen hun bewegelijkheid bij het overenten op bouillonagar, waarbij tevens het denitrificeerend vermogen verloren gaat. De gele soort is met de bruine verwant en bestaat uit een klein sterk bewegelijk staafje. Ook hier dezelfde veranderlijkheid.

De ongekleurde koloniën behooren tot twee typen: weeke en taaie of slijmige.

De weeke versmelten alle de kultuur gelatine, waarop zij met groote intensiteit groeien; suikers worden niet vergist, geen fluorescentie; zij behooren tot drie klassen, verschillend door hun grootte: 1°. Groote, snel groeiende sterk denitrificeerende; 2°. Middelmatig groote minder snel groeiende even sterk denitrificeerende. Deze beide vormen zijn door overgangen verbonden en kunnen tot één soort, *Bacterium dinitrificans*, gebracht worden. 3°. Zeer kleine en zwak groeiende niet denitrificeerende, blijkbaar levende ten koste van de organische stoffen door de andere soorten door chemosynthese gevormd.

Met de reinkulturen van den in de tweede plaats genoemden vorm heb ik zeer zwakke anorganische denitrificaties, dus chemosynthese kunnen verkrijgen. Dit is echter alleen gelukt met zeer jonge kulturen, die nog maar korten tijd op den bouillonbodem gegroeid hadden. Kulturen die langer dan twee of drie dagen met het organische voedsel en de lucht in aanraking zijn geweest kunnen met zwavel en krijt niet meer denitrificeeren (maar wel in salpeterbouillon). Voor het aantoonen van de anorganische denitrificatie, worden dikke reageerbuizen ten deele gevuld met modder, die vooraf van organische stof ontdaan is door bewaren onder een salpeteroplossing. Aan de modder worden zwavel en krijt toegevoegd en na overgieting met een 1 °/₀ salpeteroplossing opgekookt ter verwijdering van de opgeloste zuurstof en tot dooding der kiemen; steriliseeren is niet noodig want er bestaan geen sporenvormers met chemosynthese.

Om de luchttoetreding in de buizen tegen te gaan, drijft op de vloeistof een hol glaskogeltje, dat goed in de buis past.

Met de reinkulturen van de grootere weeke koloniën heb ik in dit mengsel in het geheel geen gasontwikkeling kunnen verkrijgen;

[1]) De kleurstof is oplosbaar in zwavelkoolstof en wordt blauw of violet met geconcentreerd zwavelzuur.

die verliezen hun kenmerk „chemosynthese" blijkbaar nog eerder dan die der 2e groep.

De meer of minder taaie of slijmige koloniën behooren alle tot *Bacterium stutzeri*, indien men het soortbegrip ruim opvat; oppervlakkig schijnt het verschil tusschen de koloniën dezer groep groot. De gewone vorm, die zeer merkwaardig en aan de gedaante der koloniën gemakkelijk herkenbaar is, is door Prof. VAN ITERSON in deze Verslagen beschreven [1]). Zelfs in de kleinste vlokjes der zwaveldenitrificaties vindt men dezen of een verwanten vorm, hoewel *B. denitrificans* daarin de overhand heeft. Maar daarin komen ook andere variëteiten van *B. stutzeri* voor, bijv. gelatine versmeltende, of die lichtbruin of rose gekleurd zijn, of wier koloniën niet de voor den hoofdvorm zoo karakteristieke struktuur bezitten, en weder andere met die struktuur maar zonder denitrificatievermogen. Ook zijn er overgangen tusschen de weeke en de taaie klasse en ik houd het voor mogelijk, dat zij door mutatie uit elkander kunnen ontstaan.

Dat ook *Bacterium stutzeri* in de anorganische denitrificatie het kenmerk chemosynthese bezit, volgt reeds uit de in de vorige § beschreven proef met de kiezelplaten. Maar het kan ook bewezen worden voor koloniën van andere afkomst, als men er maar op het juiste oogenblik mede experimenteert. In de organische plaatkulturen gaat de autotrophie dezer soort echter zeer spoedig verloren. Alleen met zeer jonge koloniën van verschillende variëteiten op thiosulfaat-agarplaten gekweekt en daarvan spoedig na het zichtbaar worden in het anorganische medium overgebracht kon een zwakke maar duidelijke denitrificatie worden verkregen, die na vele dagen even zwak bleef als in den aanvang, veel zwakker dan de spontane denitrificatie. Hierdoor schijnt tevens bewezen, dat het kenmerk niet als ondeelbare éénheid verdwijnt maar in gedeelten kan worden afgebroken.

Het kenmerk blijkt niet alleen verloren te zijn gegaan in de reinkulturen maar ook in de combinaties van de koloniën, welke men van de op de platen ontwikkelde soorten maken kan. Zelfs wanneer men het geheele koloniën-mengsel van eenige dagen bewaarde, thiosulfaat- of bouillon-agarplaten in het anorganische mengsel brengt tezamen met alles wat tusschen de koloniën ligt, is geen groei en geen denitrificatie waarneembaar. Er is dus geen twijfel aan, dat alle met zwavel denitrificeerende soorten, dus ook *B. stutzeri*, zoowel op de thiosulfaat- als op de bouillon-platen aan de lucht groeiende hun vermogen

[1]) Ophoopingsproeven met denitrificeerende bakteriën. Akad. v. Wetenschappen Amsterdam, Juli 1902.

tot chemosynthese verliezen, terwijl zij dit in den natuurtoestand bezitten.

Hier ontmoeten wij dus, zooals ik reeds in de inleiding heb gezegd, een vorm van veranderlijkheid vergelijkbaar met wat ik vroeger voor het nitraatferment heb beschreven, dat door contact met organisch voedsel het vermogen tot oxydatie van nitrieten verliest, maar overigens zeer krachtig van organisch voedsel groeit. Het verschijnsel heb ik toen physiologische soortvorming genoemd, omdat hier een elementair kenmerk erfelijk standvastig verdwijnt. [1])

In het hier beschouwde geval geschiedt blijkbaar hetzelfde en het elementaire kenmerk dat verdwijnt is het vermogen tot chemosynthese. Merkwaardig is het dat niet één enkele maar een aantal verschillende soorten of variëteiten alle ongeveer gelijktijdig dezelfde verandering ondergaan. [2])

Nemen wij als voorbeeld *B. stutzeri* dan kan dus ook hier gesproken worden van *B. stutzeri autotrophus* met en *B. stutzeri heterotrophus* zonder het vermogen tot chemosynthese. Even als bij het nitraatferment is de overgang alleen in de richting mogelijk, waarbij het kenmerk verloren gaat en waarvan de terugkeer in onze kulturen niet mogelijk schijnt. Een eigenlijk mutatieverschijnsel is het niet, want *alle* kiemen veranderen ongeveer gelijktijdig, maar het is een erfelijk standvastige modificatie, vergelijkbaar met de generatiewisseling en de pleomorphie der Fungi. Mutatie en modificatie zijn echter begrippen, die niet scherp te scheiden zijn maar gradueel in elkander overgaan.

Het feit dat een groote verandering in de voedingsvoorwaarden tot een bijna plotselinge en erfelijk standvastige verandering van sommige eigenschappen van een organisme aanleiding kan geven, is ongetwijfeld van ingrijpende physiologische beteekenis. De modificaties, welke bij de ontogenie der hoogere planten en dieren worden waargenomen en die zonder twijfel met veranderingen in de voeding

---

[1]) Ueber das Nitratferment und über physiologische Artbildung. Folia microbiologica, 3e Jahrg. Heft. 2, Pag. 1, 1914. Ook voor de nitrietfermenten der ammoniakzouten, waaronder meerdere soorten voorkomen, is het mij gelukt aan te toonen, dat *alle koloniën* zonder uitzondering, welke zich in sterk nitriteerende plaatkulturen ontwikkelen, bij betere organische voeding krachtig groeien. Ook de nitrietfermenten zijn dus als physiologische soorten te beschouwen, samenhangende met erfelijk standvastige saprophyten, welke het vermogen tot nitritatie verloren hebben.

[2]) Hier wensch ik nog op te merken, dat ik wat het nitraatferment betreft, ook reeds sinds lang tot de opvatting ben gekomen, dat daaronder volstrekt niet een enkele maar meerdere soorten van bakteriën moeten verstaan worden, waarvan de meest algemeene, door mij beschreven vorm, kleurlooze koloniën voortbrengt.

der betrokken cellen gepaard gaan, kunnen daardoor tot zekere hoogte verklaard worden. Ook de betrekkelijk groote snelheid, waarmede de modificaties bij de ontogenie elkander opvolgen, beantwoordt aan de bijna plotselinge verandering in het beschouwde geval.

Een geheel overeenkomstig feit als het verloren gaan van het kenmerk chemosynthese door voeding met organische stoffen, heb ik bij verschillende lagere wieren waargenomen ten opzichte van de photosynthese, dat is de koolzuurontleding in het bladgroen door het licht. Zoo kultiveer ik sinds langen tijd de gonidiën van het korstmos *Xanthorea parietina*, welke identiek zijn met de Protococcacee *Cystococcus humicola*. De eerste isoleering heb ik uitgevoerd door een tot pap gewreven exemplaar van genoemd korstmos op zuiveren agar met voedingszouten af te strijken en in het licht te bewaren. De gonidiën zijn toen door photosynthese gaan groeien en de groene koloniën waren zuiver te verkrijgen. Zij ontwikkelen zich met buitengewone gemakkelijkheid, zoowel in het licht als in donker op moutextrakt-agar en vormen daarop groote groene massa's, waarbij echter in verloop van tijd het vermogen tot photosynthese geheel verloren gaat, zoodat, noch op agar met zouten, noch in anorganische voedingsvloeistoffen, groei plaats vindt. Mikroskopisch is tusschen de inaktieve chloroplasten dezer cellen en de aktieve van normale *Cystococcus*-cellen geen verschil te zien.

Juist het zelfde heb ik waargenomen bij kulturen van *Pleurococcus vulgaris*, van boomschors geïsoleerd, die lang op moutextrakt-gelatine is gekultiveerd en daarop ook in het donker geweldig groeit zonder het minst van kleur te veranderen.

Het groote meerendeel van de chlorellen van *Hydra viridis*, die zonder twijfel tot de gewoonlijk zoo gemakkelijk kultiveerbare soort *Chlorella vulgaris* behooren, verliezen buiten het *Hydra*-lichaam, hoe ook gevoed, zoowel hun vermogen tot photosynthese als hun groeikracht, zoodat het zeer moeilijk is om van die chlorellen kulturen te vervaardigen. Hier is dus een voorbeeld van een geval, waarbij veranderde voeding de groeifunktie verloren doet gaan.

Besluit.

Sommige van de meest gewone denitrificeerende bakteriën onzer omgeving zooals *B. stutzeri* en *B. denitrificans*, en waarschijnlijk nog andere soorten, kunnen onder twee physiologisch verschillende, bij onveranderde voedingsvoorwaarden erfelijk standvastige modificaties voorkomen: een aan het anorganische medium d.i. aan zwavel- (of thiosulfaat-) krijt-nitraat aangepaste vorm met chemosynthese, de auto-

trophe vorm, en een aan organisch voedsel aangepaste zonder dit vermogen, de heterotrophe vorm. Zij zijn vergelijkbaar met de vroeger beschreven oligotrophe en polytrophe toestanden van het nitraatferment.

De tweede vorm is door in het anorganische medium zwak denitrificeerende overgangen met den eersten verbonden, en ontstaat daaruit, wanneer de anorganische energiebron, zwavel-nitraat vervangen wordt door organisch voedsel en lucht of nitraat. Het kenmerk „chemosynthese" kan derhalve trapsgewijze verdwijnen. De beide modificaties zijn vergelijkbaar met de vroeger beschreven oligotrophe en polytrophe toestanden van het nitraatferment der nitrieten. De heterotrophe vorm heeft het vermogen tot denitrificatie met organisch voedsel behouden; de overgangsvormen evenzoo.

Ook de nitrietfermenten der ammoniumzouten zijn erfelijke modificaties van gewone saprophytische bakteriën, welke uit de eerste ontstaan door voeding met organisch voedsel, en niet in staat zijn om ammonium-zouten te oxydeeren.

Door de verdere studie van de gevolgen van groote veranderingen in de voedingsvoorwaarden zal licht worden geworpen op de pleomorphie der Fungi, op de generatie-wisseling en op het ontwikkelings- en het modificatie-vraagstuk in het algemeen.

Physiologie. — De Heer H. ZWAARDEMAKER biedt een mededeeling aan: „*Over de adsorptie van riekende moleculen aan de oppervlakten van vaste lichamen*".

In de zitting van 24 Mei 1907 [1]) heb ik er opmerkzaam op gemaakt, dat aan een groot aantal oppervlakten van vaste lichamen een sterke en langdurige adsorptie van riekende moleculen tot stand komt, zoodra deze vlakten, zij het ook slechts voor enkele minuten, met gassen in aanraking zijn, waaronder odorivectoren [2]) zijn gemengd. Het eenvoudige openen van een flesch met valeriaanzuur is voldoende om alle voorwerpen van een groote zaal met valeriaanzuur-moleculen te overdekken, zoodat men hun oppervlak met een droog watje afwrijvend, aan dit laatste duidelijk valeriaanzuur gaat bespeuren. Ook het water, waarmee men glazen voorwerpen afspoelt, die in zulk een vertrek gestaan hebben, verraadt duidelijk de aanwezigheid van reukstof bij opvolgende verstuiving onder overdruk van 2 atmospheeren en bestudeering van de nevelelectriciteit, die daarbij ontstaat. [3])

Het tot stand komen dezer adsorpties hangt grootendeels samen met de aanwezigheid van een condensatielaagje van lucht en waterdamp op alle oppervlakten. [4]) Daarnevens bestaat de mogelijkheid van een rechtstreeksche adsorptie op oppervlakten, waarvan het bedoelde condensatielaagje opzettelijk verwijderd is. Ten slotte is er nog adsorptie mogelijk op electrisch geladen oppervlakten, die dan in het bijzonder de in de lucht aanwezige deeltjes van tegengesteld teeken tot zich trekken.

Ik stel voor de drie verschillende vormen van adsorpties aan oppervlakten van vaste lichamen te onderscheiden als adsorpties van de 1ste, 2de en 3de soort.

De adsorpties van de eerste soort omvatten zoo goed als alle in

---

1) Kon. Akad. v. Wetensch., Amsterdam, Proc. June 29 1907. Dit onderzoek is later uitgebreid door J. HERMANIDES, zie Onderz. Physiol. Lab. Utrecht (5) 1909 X. bl. 23. Voorts H. ZWAARDEMAKER in Tigerstedt's Hdb. der Physiol. Method. Bd III, p. 49. C. VAN DAM, Arch. neerl. de Physiol. t. 1. p. 664, 1917, A. HEYNINX, Essai d'Olfactique physiologique, Bruxelles 1919, p. 82.

2) A. HEYNINX, l. c., p. 19.

3) H. ZWAARDEMAKER, Arch. neerl. de Physiol. t. 1. p. 347. 1917.

4) BUNSEN, Wiedemann's Annalen, Bd 24, p. 321, 1885.

de praktijk voorkomende gevallen van adsorptie van odorivectoren aan vaste oppervlakken.

De adsorpties van de tweede soort zijn zeer zeldzaam. Zij kunnen eigenlijk alleen plaats hebben aan zorgvuldig gereinigde oppervlakten van barnsteen, zwavel of paraffine, waarop het condensatielaagje in behoorlijk verwarmde lucht kan ontbreken en die dientengevolge uitstekende isolatoren voor statische electriciteit zijn.

De adsorpties van de derde soort realiseeren zich bij de vasthechting van emanatie, aan alle aardsche voorwerpen, die als negatief electrisch geladen mogen worden aangemerkt en zij doen zich in opzettelijke proeven voor, wanneer gassen, waarin gasionen of condensatiedrupjes, tusschen condensatorplaten worden gebracht.

De adsorpties van de 1e soort zijn in het dagelijksch leven alom tegenwoordig. Aan het condensatielaagje, dat elk voorwerp bedekt, hechten zich krachtens het theorema van Gibbs [1]) alle stoffen, die de oppervlaktespanning van de vloeistof, waaruit het laagje bestaat, verlagen. In hoofdzaak bestaat het condensatielaagje uit water en aangezien alle reukstoffen de oppervlakte-spanning van water verlagen [2]), zal de adsorptie van odorivectoren universeel moeten voorkomen. In het bijzonder zullen juist die reukstoffen sterk geadsorbeerd worden, die een groote oppervlakte-activiteit bezitten.

Op de samenstelling van het geadsorbeerde lucht-vocht-laagje schijnt grooten invloed te worden uitgeoefend door de onderlaag. Men mag aannemen, dat allerlei oxydatieproducten en ontledingsproducten van de vaste onderlaag, gelijk ook stoffen, die er in opgelost zijn, in het condensatielaagje zullen overgaan. Op metalen zal men de oxyden, op glas het alcali, op eboniet zwavelzuur mogen verwachten. Ook kwarts is hygroscopisch en aan zijn oppervlak kent de colloïdchemie een reactie toe. Ik ben geneigd aan deze in het condensatielaagje opgeloste bestanddeelen het specifiek karakter toe te schrijven, dat krachtens de ervaring aan de adsorptie van geuren door bepaalde oppervlakten toekomt.

Mijne methode, (doorvoeren van lucht met een snelheid van 100 cub. cM. per sec. door cylinders van diverse stof met 0,8 cM. lumen, terwijl aan deze lucht een gemeten hoeveelheid odorivector was toegevoegd) veroorlooft de hoeveelheid riekende materie vast te stellen in de lucht, die langs de binnenvlakte der cylinders is gestreken. Daartoe moet rekening worden gehouden met de odorimetrische

[1]) J. Willard Gibbs, Thermodyn. Studien, Uebersetzt von W. Ostwald, Leipzig 1892, S. 258.

[2]) Acta otolaryngologica, Vol. 1, p. 54, 1918.

coëfficient van den reukmeter, die als reukbron diende en met het minimum perceptibile van den odorivector in absolute maat. Beide zijn voor de in vroeger publicaties neergelegde gevallen bekend en zoowel A. Heyninx als ik zelf hebben hieruit de partieele spanning van het reukgas, dat als odorivector diende, afgeleid. Enkele uitkomsten mogen hier vermeld worden.

Aan glas hechtte zich pyridine bijkans niet, hoewel het in ruime mate in de lucht voorhanden was; het valeriaanzuur, waarvan weinig werd aangetroffen in de passeerende lucht, bleek daarentegen zeer lang vastgehouden. Aan aluminium hechtte zich pyridine evenmin, het veel minder voorhandene scatol daarentegen sterk. Aan ijzer en tin adsorbeerde isoamylacetaat slechts kort, het scatol lang, niettegenstaande de partieele dichtheid in de lucht weinig verschil aanbood. Porcelein daarentegen heeft weer de grootste attractie voor isoamylacetaat en de geringste voor scatol.

Wanneer men gelijk zooeven geschiedde, de adsorptie van de eerste soort geheel afhankelijk maakt van de aanwezigheid van het condensatielaagje, dan zal de *adsorptieduur* een functie zijn: 1°. van de verlaging der oppervlaktespanning van water, met wat daarin reeds is opgelost, 2°. van de oplosbaarheid der reukstof in water, 3°. van de dikte van het condensatielaagje, 4°. van de vluchtigheid der reukstof uit water. Uit de mogelijkheid van verscheidenheid in deze 4 opzichten volgt van zelf het bestaan eener specificiteit.

Zooals in de aanhef reeds werd opgemerkt zijn er enkele vaste stoffen, waarop geen condensatielaagje schijnt aanwezig te zijn, of indien aanwezig in zoo minimale mate dat geen ionen beschikbaar komen om de elektriciteit te geleiden, zoodat ze tot isolatoren voor statische electriciteit kunnen dienen. Als zoodanig zijn barnsteen, zwavel en paraffinum solidum in gebruik. Deze stoffen worden niet door water bevochtigd[1]), want wanneer men met een stopnaald een kanaal in deze stoffen aanbrengt, stijgt hierin geen water op. Wel is dit het geval met een zeker aantal reukstoffen. Met behulp van de vroeger beschreven methodiek kon dan ook worden aangetoond, dat een niet onbelangrijk aantal odorivectoren aan de lucht toegevoegd, die door een buis van barnsteen, zwavel of parafine stroomt, tegen de binnenvlakte van zulk een buis geadsorbeerd worden. Aan barnsteen blijft borneolgeur 1 min., creosol 1 min., geraniol 8 min., vanilline 29 min., nitrobenzol 37 minuten

[1]) Over het bevochtigen van oppervlakten zie R. S. Wollows & F. Hatschek, Surface Tension and Surface Energy, 2nd edition, London 1919, p. 89.

hangen. Oppervlakkig gezien zal ook hier de verschillende mate van adsorptie op een uiteenloopen van de mate van verlaging der oppervlaktespanning van het vaste oppervlak moeten berusten.

Zoowel bij adsorptie van de eerste als van de tweede soort zal het na eenigen tijd tot oplossing van de reukstof ook in de diepte moeten komen. In het eerste geval is het het condensatielaagje, dat zich met reukstof verzadigt en dan ten slotte een klein aandeel van het opgeloste aan de onderlaag overdraagt. Op die wijze komt aan het vasthouden van de riekende materie haast geen einde en blijkt de adsorptie ook nog na verwijdering van het condensatielaagje voort te bestaan. Een korte expositie van glas aan muscon roept dit verschijnsel te voorschijn en van voorwerpen als gasslangen, die uit caoutchouc bestaan, weet men, dat men ze zoo goed als nooit meer van gaslucht of na het doorvoeren van azijnzuur-gas, van azijnlucht kan bevrijden. Bij adsorpties van de tweede soort blijft het phenomeen evenmin achterwege en doet zich vooral gevoelen, wanneer men geuren tracht te bewaren in ruimten met geparaffineerde wanden.

Ook aan papier adsorbeeren de odorivectoren zeer sterk, zelfs als het door verwarmen voor enkele minuten ongeleidend is gemaakt en dus tijdelijk van zijn condensatielaagje is beroofd. Merkwaardige adsorptieverdringingen doen zich hierbij voor. Eugenol, resp. xylidine verdringen b.v. allylalcohol, doch niet omgekeerd. Ook hierbij moet de oppervlakte-activiteit hoofdzaak zijn.

Het aanbrengen van electrische ladingen op de voorwerpen wijzigt de adsorptieverhoudingen der 1e en 2e soort, voor zoover ik tot dusver kon nagaan, niet. Daarentegen zijn zij voor de adsorptie der derde soort beslissend. Deze laatste spelen echter in de adsorptie van geuren geen ròl, hetgeen trouwens geen verwondering behoeft te baren, daar de riekende moleculen tot dusverre in gasvormigen staat ongeladen zijn gebleken [1]).

[1]) Hdb. d. Physiol. Methodik, Bd III 1, p. 50, 1910, A. Heyninx, Essai d'Olfactique physiol., Bruxelles 1919, p. 221.

Physiologie. — De Heer HAMBURGER biedt, namens de Heeren J. DE HAAN en K. J. FERINGA, een mededeeling aan, getiteld: *„Het genetisch verband tusschen lymphocyten en gegranuleerde leucocyten."*

(Mede aangeboden door den Heer VAN WIJHE).

Nog steeds heerscht er meeningsverschil over de vraag, in hoeverre de lymphocyten en de gegranuleerde cellen van het bloed als na verwante celsoorten kunnen worden beschouwd. Men is het er wel in het algemeen over eens, dat de (neutrophiele) gegranuleerde cellen, eenmaal ontstaan, een type op zichzelf vormen, waarvoor geene mogelijkheid meer bestaat tot overgang in andere celsoorten. Ook wat de lymphocyten betreft, wenscht het meerendeel der onderzoekers deze cellen beschouwd te zien als een type sui generis, dat onder geen omstandigheden kan overgaan in gegranuleerde cellen; de mogelijkheid om deze laatste te vormen zou alleen zijn weggelegd voor een aparte celsoort, die weliswaar in vele opzichten op de lymphocyten zou gelijken, maar er toch in fundamenteel opzicht van zou verschillen en welke met den naam „myeloblasten" wordt bestempeld. Deze zouden normaal alleen in het beenmerg voorkomen, en alleen bij hooge uitzondering en in zeer pathologische toestanden zou ook op andere plaatsen door „metaplasie" van aanwezige cellen der vaatadventitia een soort beenmerg of myeloid weefsel kunnen ontstaan. Deze dualistische theorie, het ijverigst door NÄGELI gepropageerd, telt tegenwoordig wel de meeste aanhangers; een lymphocyt wordt nooit een gegranuleerde cel; deze kan alleen ontstaan uit myeloblasten langs den omweg van de gekorrelde, groote eenkernige myelocyten.

Daarnaast vindt nog steeds de eenheidsleer talrijke verdedigers en wel in de eerste plaats WEIDENREICH en MAXIMOW. Zij steunen hierop, dat in elk geval embryonaal van een principieele scheiding tusschen gegranuleerde en niet gegranuleerde cellen geen sprake is, dat bij lagere dieren overgangen tusschen beide celsoorten zijn geconstateerd; verder hierop, dat het tot nu toe nooit is gelukt aan myeloblasten specifieke kenmerken toe te kennen, die ze principieel zouden onderscheiden van andere cellen van het mononucleaire type. Hier tegenover beweren wederom de dualisten, dat een dergelijk

principieel verschil gegeven zou worden o. a. door de oxydase-reactie, die voor myeloblasten positief, daarentegen voor lymphocyten steeds negatief uitvalt.

De eenheidsleer is bevredigender daarom, omdat zij meer in overeenstemming is met het feit, dat bloed en bindweefsel in ons lichaam bij uitnemendheid de dragers zijn van typische embryonale kenmerken; het is het weefsel, waaruit alles kan worden onder daarvoor gunstige omstandigheden; hierdoor was het mogelijk, dat zeer talrijke vormen min of meer bewegelijke z.n. „zwerfcellen" in de verschillende deelen van het lichaam werden beschreven en van telkens nieuwe namen voorzien. Het is moeilijk hier nauwkeurig omschreven kenmerken aan te geven, omdat deze cellen niet dan in los verband blijven en verschillende soorten cellen in elkaars onmiddellijke nabijheid kunnen worden aangetroffen.

Overigens moest voor den onbevooroordeelden onderzoeker de kwestie reeds zijn uitgemaakt. Reeds vroeger gelukte het (o. a. Maximow in lymphklieren door het inbrengen van corpora aliena) op atypische plaatsen typisch myeloid weefsel te doen vormen. Hier kon Nägeli, die niet wil hooren van een metastase van myeloid weefsel uit het beenmerg, nog spreken van een metaplasie, hoewel dit een benaming is, waarmede eigenlijk de dualistische theorie niet wordt gedekt, omdat zij dan toch beteekent, dat latente eigenschappen onder speciale uitwendige omstandigheden tot uiting komen, dat dus myeloblastenkenmerken ook een product zijn van uitwendige omstandigheden. Waar nu echter Maximow[1]) kort geleden mededeelde dat het hem gelukt is uit lymphklierweefsel van het konijn in vitro met behulp van beenmergextract myelocyten te kweeken, lijkt het toch meer dan tijd, van het aannemen van specifieke kenmerken van de myeloblasten af te zien en het ruimere standpunt in te nemen, dat de unitarische leer biedt. Deze houdt rekening ermede, dat alle bindweefselelementen tot op zekere hoogte omnipotent zijn, en dat al die potenties onder verschillende uitwendige omstandigheden tot uiting kunnen komen. Op deze wijze is het mogelijk, dat het komt tot de bonte verscheidenheid van celvormen, die men in verschillende tinctie en vorm van protoplasma en kern bijv. in jong regeneratieweefsel steeds weer kan vinden. Zoo lang het niet gelukt is aan te toonen, waarom bijv. het protoplasma der plasmacellen basophiel is, en waarom de eene granulatie meer zure, de andere meer basische of neutrale affiniteiten heeft, is het toch eigenlijk niet geoorloofd in willekeurige gevallen van specifieke eigenschappen der

---

[1]) C. R. S. d. B.; 69, p. 225 en 235, 1917.

cel te spreken. Waarom zou bijv. een lymphocyt, die niet de oxydasereactie geeft en geen typische granulatie vertoont, een uur later onder gewijzigde omstandigheden al deze eigenschappen in zijn protoplasma niet reeds tot ontwikkeling hebben gebracht? MAXIMOW toonde dus aan, dat in het bloedvocht door geringe wijziging der eigenschappen, de lymphocyt de granulatie en alle eigenschappen van de korrelcellen aanneemt. De oorspronkelijke mededeeling van M. is te kort, dan dat men er nadere bijzonderheden uit zou kunnen putten.

In de hier volgende mededeeling meenen wij een bijdrage te kunnen leveren, waardoor eveneens wordt aangetoond, dat bij hoogere dieren de bloedlymphocyten in gegranuleerde cellen kunnen veranderen, en in aansluiting daaraan een korte beschouwing te mogen vastknoopen over de biologie der witte bloedlichaampjes.

Het onderzoek, waarop deze mededeeling betrekking heeft, werd ingesteld als een vervolg van het werk van een onzer [1]), die zich gedurende langen tijd heeft bezig gehouden met de levenseigenschappen (glycogeengehalte, phagocytose, amoeboide bewegelijkheid enz) van exsudaat-leucocyten van het konijn. Uitvoerige mededeelingen daaromtrent zullen elders verschijnen. Hier moge alleen vermelding vinden de methodiek, volgens welke deze leucocyten werden verkregen. Tot dit doel werden bij konijnen in eens intraperitoniaal ingespoten ongeveer 200 cc. NaCl 0,9 $^0/_0$, of een daarmee overeenkomstige vloeistof. Den volgenden dag werd deze inspuiting herhaald, en eenige uren later door middel van een troicart, waarvan de canule eenige zijopeningen had, uit de buikholte het exsudaat uitgeheveld, dat meestal in een hoeveelheid van 50—100 cc. aanwezig was, (eventueel werd met NaCl 0,9 nagespoeld), en dat constant een groote hoeveelheid leucocyten bevatte. Het bleek nu, dat dit exsudaat vrijwel onveranderlijk optrad als gevolg van de inspuiting van alle mogelijke vloeistoffen: NaCl 0,9 $^0/_0$, oplossing van RINGER, ultrafiltraat van verschillende dieren, ultrafiltraat of NaCl 0,9 $^0/_0$, verdund met bloedserum van het konijn. Ook het feit, of meer of minder steriel werd gewerkt, deed weinig af; injectie van steriele NaCl 0,9 $^0/_0$ gaf n.l. eveneens een exsudaat, terwijl de uitgehevelde vloeistof op een agar-cultuurbodem geënt steriel bleek te zijn. Hieruit werd geconcludeerd, dat elke geringe wijziging in het weefsel aanleiding geeft tot exsudaatvorming en emigratie uit het bloed, zonder dat daarom speciale chemotactische stoffen behoeven te worden aangenomen, zooals bijv. nog de onderzoekingen van DOLD [2]) beoogen te bewijzen. Ook een toevoeging van een geringe hoeveelheid stijfsel aan de injectievloeistof, zooals eerst werd toegepast in navolging van de methode tot verwekking van steriele exsudaten, bleek geheel onnoodig.

Het exsudaat zelf bevatte, onafhankelijk of het korter of langer in de buikholte verbleef, met de methode van ESBACH volgens schatting bepaald, ± 1,2—1,5 $^0/_0$ eiwit, en reduceerde in geringe mate, nadat het onteiwit was, FEHLING's proefvocht.

De buikholte van het konijn bevat normaal vrij constant een kleine hoeveelheid vocht, soms een aanmerkelijke hoeveelheid; in dit transsudaat vindt men alleen mononucleaire cellen van het z.g. Macrophagentype, over de herkomst waarvan zooveel strijd heeft geheerscht en nog heerscht.

---

[1]) Zie o. a. J. DE HAAN, Archiv. Néerl. de Physiol., tome II, 4, p. 674 (1918).

[2]) Zie o.a. Deutsch Arch. f. Klin. Med., **117**, p. 206, (1915).

Inbrengen van NaCl 0,9 pCt., dat tot nu toe vrijwel uitsluitend is verricht tot het bestudeeren van de resorptieve functies van de endotheelcellen der buikholte, brengt dus een algeheele wijziging in de buikholte teweeg; naast de ontwijfelbare resorptie komt een sterke emigratie (WEIDENREICH[1]) geeft trouwens ook aan, dat inspuiting van keukenzoutoplossing emigratie kan geven). Hoe sterk deze emigratie wel is, moge hieruit blijken, dat het vaak gelukt, na centrifugeeren van de uitgehevelde vloeistof, 1—3 cc. zuivere leucocyten te verkrijgen, als reactie op de dubbele inspuiting, d.w.z. meer witte bloedlichaampjes, dan op een willekeurig oogenblik in het bloed van het konijn aanwezig zijn.

De cellen van het exsudaat zelf waren, behoudens variaties van ondergeschikten aard, constant dezelfde. De mononucleaire transsudaatcellen waren nog overheerschend, maar spaarzaam aanwezig, als men na een eerste inspuiting het vocht ± 3 uur later weer verwijderde. Gegranuleerde cellen waren dan nagenoeg niet voorhanden. Daarentegen was het beeld met één slag omgekeerd, als men op de gewone wijze na de tweede inspuiting uithevelde: het aantal cellen was dan verveelvoudigd en nagenoeg uitsluitend (± 95 $^0/_0$) polynucleaire gegranuleerde cellen, van het pseudo-eosinophiele type, zooals die bij het konijn in het bloed aanwezig zijn.

Op grond van verschillende aanwijzingen werd geconcludeerd, dat de eerst optredende mononucleairen hun ontstaan te danken hadden aan een locale reactie door loslating van endotheelcellen, en dat alleen de gegranuleerde cellen uit het bloed emigreerden. Verder bleek, dat het bestaan als cel van deze gegranuleerde cellen buiten het bloed slechts uiterst kort kan zijn, en dat van functies van de levende cel hier nagenoeg geen sprake meer is. Dit bleek o.a. daaruit, dat door het inbrengen van amylumkorrels of vet in de buikholte bij het reeds aanwezige exsudaat alle cellen met het amylum neersloegen, en zonder hierop eenige werking uit te oefenen, vrijwel quantitatief in enkele dagen waren vernietigd en omgroeid door regeneratieweefsel. Spoelt men enkele dagen later na een laatste inspuiting den buik weer uit, dan zijn het in hoofdzaak weer mononucleaire cellen, waarvan zeer vele één of meer gegranuleerde cellen hebben opgenomen. Dus in zekeren zin is een toestand van rust weer ingetreden, het konijn is weer normaal; het is trouwens alleen den eersten dag iets suf geweest. Het dier, en ook andere gebruikte diersoorten (geit, cavia) reageert wat zijn gezondheid betreft, slechts heel weinig; zelfs aanprikken van den darm wordt zonder verdere gevolgen verdragen.

Toch is de toestand van het konijn niet weer geheel de oorspronkelijke geworden; dit blijkt, als we het na een week of enkele weken later opnieuw inspuiten; reeds enkele uren na een eerste injectie hebben we dan te doen met een exsudaat van bijna uitsluitend polynucleaire cellen.

Wat nu gevonden werd over het verloop van het exsudaat, was grootendeels in overeenstemming met wat andere onderzoekers hieromtrent leerden: het is bekend, dat de neutrophiel gegranuleerde leucocyten buiten het bloed neigen tot degeneratie, en de mononucleaire cel tot regeneratie. Maar toch heerscht veelal nog de meening, dat de polynucleaire cel buiten het bloed als levend organisme nog een belangrijke functie verricht, wat op grond van onze onderzoekingen kan worden ontkend; hiermee wordt niet bedoeld, aan de zeer zeker belangrijke functies dezer cellen als dragers van organisch materiaal, o. a. fermenten, te kort te doen.

Het was als vervolg op deze onderzoekingen, dat wij nagingen,

[1]) Die Leukozyten und verwandte Zellformen. Wiesbaden 1911, p. 385.

hoe nu het stroomende bloed van het konijn reageerde op dit bij milliarden emigreeren van de polynucleaire cellen. Dit bleek nu van dien aard, dat er een schijnbaar flagrante tegenspraak bestond tusschen het verloop van het bloedbeeld en de exsudaatvorming.

De door verschillende onderzoekers vermelde cijfers wat betreft de procentsgewijze aanwezigheid van de verschillende soorten witte bloedlichaampjes bij het konijn loopen zeer uiteen; bij onderzoek van een zeer groot aantal konijnen vonden we het totale aantal per mM^3 in een druppel van het stroomende bloed als volgt: totaal aantal 7.500 — ± 12.000, waarvan gemiddeld 25 — 30 % polynucleaire cellen, en 70 — 75 % mononucleaire cellen, in hoofdzaak kleinere en grootere lymphocyten. Slechts uiterst zelden werden tot 50 % polynucleaire cellen aangetroffen. Het beeld is dus wat de verhouding tusschen mononucleaire en polynucleaire cellen betreft, nagenoeg juist omgekeerd als bij den mensch. Ongeveer dezelfde cijfers deelt ook JÖRGENSEN [1]) mede. Eenzelfde konijn vertoonde over het algemeen slechts onbeteekenende schommelingen.

Sterk was evenwel de verandering, die er optrad na de injectie van NaCl 0,9 %. Na verloop van enkele uren daalde het aantal bloedlichaampjes tot slechts 1500 — 2500, dus tot ongeveer $^1/_5$ van het oorspronkelijke aantal; gedurende korten tijd waren de polynucleaire cellen vrijwel geheel uit het bloed verdwenen, maar ook de lymphocyten namen sterk af. Als voorbeeld noem ik hier het volgende verloop:

Datum.	Tijd.	Konijn I.		Konijn II.		OPMERKINGEN.
		Lymphocyten.	Polynleucoc.	Lymphocyten.	Polynleucocyten.	
12 Jan.	10½ uur	10.175	2.500	7.650	2.075	
	12½ „	—	—	—	—	Intraperitoniale injectie van 200 cc. NaCl 0.9%.
	2 „	2.950	275	2.200	75	
	3 „	2.375	75	1.000	112	
	4 „	1.700	800	1.300	500	
13 Jan.	9½ „	13.300	5.500	5.725	6.525	
	10½ „	—	—	—	—	Intraperitoniale injectie van 200 cc. NaCl 0.9%.
	11½ „	7.950	5.800	4.050	1.850	
	2 „	3.100	1.075	2.000	525	

[1]) Skand. Arch. f. Physiol., XXXII, 4/6, p. 253.

We zien dus, dat de polynucleaire cellen snel afnemen. De lymphocyten nemen meer geleidelijk af. Na 3—5 uur houdt deze afname voor beide soorten cellen echter op en maakt weer plaats voor een langzame geregelde toename. Onderzoekt men den volgenden dag opnieuw, dan vindt men meestal een geringe, soms een aanmerkelijke leucocytose, met misschien gemiddeld een relatieve toename van de hoeveelheid polynucleaire leucocyten (bijv. bij konijn II), maar toch nog meestal een overgroote meerderheid lymphocyten. Een nu herhaalde inspuiting geeft telkens weer hetzelfde verschijnsel: dus de evenwichtsstoornis geeft in het bloed een kortdurende reactie, die zich echter spoedig weer equilibreert. Ook bij een latere injectie vertoont het bloedbeeld dezelfde curve.

Reeds bij het beschouwen van deze reactie van het beeld der witte bloedlichaampjes in het stroomende bloed stuitten we dus op moeilijkheden, als we vasthielden aan een principieel verschil tusschen lymphocyten en leucocyten. Het bloed immers bestaat voor de overgroote meerderheid uit lymphocyten; na een injectie zien we alle elementen gelijkelijk uit het bloed verdwijnen, en toch is het resultaat een exsudaat, dat bijna uitsluitend uit polynucleaire cellen bestaat.

Om dit te verklaren, waren verschillende onderstellingen mogelijk:

1°. De mogelijkheid bestaat, dat de lymphocyten, niet, als de polynucleairen, uit de vaten treden, maar alleen capillair vastgehouden worden om later weer in het stroomende bloed terug te keeren. Dat dit zonder meer het geval zou zijn, is niet waarschijnlijk, daar verschillende onderzoekers, die de exsudaatvorming hebben bestudeerd, naast de polynucleaire cellen ook lymphocyten zagen emigreeren (SCHWARZ[1]), MAXIMOW[2]) e. a.).

2°. Het is mogelijk, dat de uitgetreden lymphocyten ergens na het uittreden in het weefsel blijven hangen. Zulks is in overeenstemming met de organisatorische neigingen van het lymphocytaire celtype.

3°. De mogelijkheid bestaat, dat alle bloedcellen emigreeren, maar dat gedurende dat proces de lymphocyten ten minste gedeeltelijk in polynucleaire cellen veranderen. De laatste verklaring beteekent dus meteen het aanvaarden van het unitarische standpunt. Door deze overgangsmogelijkheid aan te nemen, zou het begrijpelijker worden, dat in het verloop van het leven het aantal lymphocyten in het bloed, ondanks den voortdurenden toevloed, procentsgewijze steeds meer afneemt, in plaats van steeds grooter te worden, zooals men

---

[1]) Wien. Klin. Wochenschr., 1904, p. 1173.

[2]) ZIEGLER's Beiträge, 38, p. 301, 1905.

zou moeten aannemen, omdat men nagenoeg geen lymphocyten ziet te gronde gaan en emigratie lang niet in die mate plaats vindt als bij polynucleairen. Als men echter aanneemt, dat er voortdurend een deel van de totale productie van het lichaam aan lymphocyten zijn einde vindt als polynucleaire cellen, is het gehandhaafd blijven van het evenwicht geheel verklaard.

Verklaard moest ook nog worden, waarom bij een latere inspuiting, ondanks volkomen gelijke reactie van het bloed, de polynucleaire cellen in het exsudaat veel sneller optraden.

Het microscopisch onderzoek van de weefsels in en om de voorbehandelde buikholte gaf nu van alle verschijnselen een bevredigende opheldering. Het daarvoor gebruikte konijn was op de volgende wijze behandeld:

Eerst op twee achtereenvolgende dagen inspuiting met telkens 200 cc. NaCl 0.9°/$_0$; op den tweeden dag werd afgenomen een suspensie met 0.25 cc. leucocyten. Ongeveer 14 dagen later werd de inspuiting gedurende drie achtereenvolgende dagen herhaald en den derden dag afgeheveld meer dan 1 milliard leucocyten. Wederom 6 dagen later werd de inspuiting weer op 3 achtereenvolgende dagen herhaald, daarna werden op den derden dag ± 4 milliard leucocyten afgenomen, en ongeveer 4 uren na een hernieuwde inspuiting op den vierden dag het konijn gedood.

De buikholte bevatte meer dan 150 cc. vocht met een ontzaglijke hoeveelheid leucocyten. Alle buikingewanden waren zeer sterk hyperaemisch. Vooral het omentum was bloedrijk en tot een dik grijs-bruin weefsel gezwollen. Tot nader microscopisch onderzoek werd het net en twee stukken van het mesenterium met daaraan bevestigde dunne darm in sublimaatformol gefixeerd. Coupes door het net en door het mesenterium, gekleurd volgens Giemsa, toonden nu, dat in dit bloedrijke weefsel een groot deel van de uit het bloed verdwenen witte bloedlichaampjes waren gedeponeerd; ze lagen in en om de bloedvaten, soms in groote conglomeraten, bestaande uit lymphocyten van verschillende grootte tot plasmacellen toe; tusschen deze opeenhoopingen bevonden zich hier en daar vetcellen en vooral bindweefsel, dat het uitgesproken type vertoonde van regeneratie-weefsel; groote fibroblasten, nieuw gevormde capillairen, plasmacellen tot macrophagen toe; verschillende celsoorten vertoonden op enkele plaatsen kerndeelingsfiguren. Verder was het geheele weefsel doortrokken met een aantal polynucleaire leucocyten, in groot aantal vooral tegen den vrijen rand van het weefsel; dit bleek zeer duidelijk bij een praeparaat van een dun gedeelte van het vlies, van boven op de vlakte gezien; hier waren verreweg de meeste cellen polynucleair.

Een aantal van de monucleaire cellen vertoont nu duidelijk den overgang tot den polynucleairen vorm; hier en daar lagen grootere en kleinere celnesten, soms ook losse cellen, voor het grootste of voor een kleiner deel uit myelocyten bestaande, groote cellen met ronde of licht ingebochte kern en met uitgesproken granulatie van hetzelfde karakter als die van de gewone polynucleaire cellen; dat deze cellen met andere grootere en kleinere ongegranuleerde cellen van het type der lymphocyten en plasmacellen èèn opeenhooping vormden, maakte het ontwijfelbaar, dat deze myelocyten door omvorming uit lymphocyten ontstonden; een deel dezer cellen was vrij klein en van het lymphocyten-type, anderen waren reeds groot, maar zonder korreling. Vele hadden een basophiel protoplasma en daarin korreling. Deze opeenhoopingen lagen meest perivasculair. Enkele myelocyten werden in stadiën van indirecte deeling aangetroffen. Daarnaast werden conglomeraten gevonden van reeds nagenoeg volwassen polynucleaire leucocyten. Praeparaten van het normale net vormden met dit beeld een schrille tegenstelling: rustige endotheelcellen, met wat rustende bindweefselcellen ertusschen.

Op deze wijze was door den geringen prikkel van de eenige keeren herhaalde NaCl 0,9 % inspuiting in de buikholte, deels door locale reactie, maar grootendeels voor vastlegging van bloedelementen, een nieuwvorming ontstaan van reusachtige uitgebreidheid, waar zich hadden gedeponeerd de uit het bloed verdwenen lymphocyten, welke nu met het bloedrijke regeneratie-weefsel aan het geheel het kenmerk gaven van myeloid weefsel.

Hiermede is dus opgehelderd in de eerste plaats de verdwijning der lymphocyten uit het stroomende bloed, alsook het feit, dat ondanks dit verdwijnen practisch alleen polynucleaire cellen in het exsudaat worden aangetroffen; de lymphocyten zijn ten minste voor een deel in polynucleaire cellen veranderd.

Hierdoor wordt ook duidelijk, dat op een later herhaalde inspuiting het dier reageert door een veel sneller optreden van polynucleaire cellen in het exsudaat: het myeloid weefsel in de buikholte is nog niet weer geheel tot rust gekomen, en reageert op den nieuwen prikkel van de NaCl-oplossing weer door oogenblikkelijke omvorming van de aanwezige en aangevoerde lymphocyten in gegranuleerde cellen.

We kunnen dus concludeeren, dat de inspuiting van NaCl 0,9 % een prikkel vormt, waardoor het overgroote deel der op een bepaald oogenblik in het stroomende bloed aanwezige bloedlichaampjes zich ophoopt in de buikcapillairen; daarnaast komt een reactie van de bindweefselelementen op denzelfden prikkel, en dit geheel geeft het aanzijn aan een weefsel, dat volkomen gelijkt op myeloid weefsel.

Hieruit blijkt nog weer eens een keer, dat de in het stroomende bloed geconstateerde verhouding der witte bloedcellen slechts een zeer onnauwkeurig beeld geeft van de verhouding waarin ze kunnen voorkomen in het geheele bloedvatensysteem. Uit een vinger, uit de oorvenen komen slechts die witte bloedlichaampjes, die in den stroom worden meegesleept. Verreweg het grootste gedeelte zal echter in het capillairgebied, waar de oppervlaktewerking zoo ontzettend groot is, meer of minder worden vastgehouden. Een geringe prikkel als een inspuiting van een vrijwel onschadelijke vloeistof in de buikholte kan die adhaesie locaal sterk doen toenemen en na enkele herhalingen zoo het bloedvatenstelsel langs de buikcapillairen schoon zeven van witte bloedlichaampjes. In geringe mate zal dit ongetwijfeld voortdurend normaal plaats hebben. In deze locale ophooping komt het nu door deeling tot celvermeerdering en tevens celdifferentieering, dus tot een tijdelijk en verplaatsbaar vormingsorgaan van witte bloedlichaampjes. Dit orgaan is dan zoowel uit het bloed als uit bindweefselelementen afkomstig. Van dit standpunt bezien zouden we het beenmerg kunnen beschouwen niet alleen als de plaats, die bloedelementen aan het bloed levert; we zouden met evenveel recht kunnen zeggen, dat omgekeerd in het beenmerg de elementen van het bloed voortdurend capillair geattraheerd worden, als voortzetting van hetgeen embryonaal geschiedt bij de beenvorming. Op die wijze zal een weefsel ontstaan, dat op zijn beurt het bloed weer verjongt, en we hebben dus te doen met het eeuwige proces van omkeering en evenwicht, dat we bij alle functies der levende cel terug vinden.

We kunnen de kwestie nog verder uitspinnen; vanaf het oogenblik, dat zich embryonaal het bloed vormt, komt er een onmiskenbare scheiding tusschen het weefsel en het bloed, zich o.a. uitend in het verschillende eiwitgehalte en het verschillende celkarakter. Als een uiting van dit verschil zijn bijv. in het weefselvocht niet meer bestaanbaar de polynucleaire cellen, die in het bloed thuis hooren. Maar aan den anderen kant bestaat er ontwijfelbaar een attractie tusschen de twee elementen, die vooral tot uiting komt in de capillaire gebieden; daar is de scheiding minder uitgesproken, daar heeft uitwisseling plaats van cellige en opgeloste bestanddeelen. We zouden nu kunnen zeggen, dat bloed en weefsel een tegengesteld bestaan hebben, een tegengestelde lading tot op zekere hoogte. Dientengevolge hebben de in het bloed zwervende cellen altijd een affiniteit tot de weefsels (capillairattractie), de weefselelementen tot het bloed. We kunnen nu verder wel met zekerheid aannemen, dat de weefselcellen, de lymphocyten, in het bloed gekomen, hunne in het weefsel voorhanden eigenschappen niet onveranderd zullen bewaren; als

alles wat leeft, *moeten* ze in een ander milieu hun protoplasma wijzigen, waar immers alle celleven niets anders is dan een wisselwerking van het protoplasma met de omgeving.

Waar nu de neutrophiele cellen alleen in het bloed bestaanbaar zijn, is het niet meer dan logisch, dat het ontstaan van de neutrophiele korreling met alle levenseigenschappen, die daarmede annex zijn, een gevolg moet zijn van de levensvoorwaarden, die het bloed biedt, welke voorwaarden dit ook zijn (men zou kunnen denken aan aanwezigheid van roode bloedlichaampjes, hooger eiwitgehalte, enz., enz.). Het een werkt in op het ander en het andere weer op het een; men zou zich b.v. best kunnen voorstellen, dat vorming der roode bloedlichaampjes en neutrophielen het gevolg is van het hooge eiwitgehalte en dit laatste weer omgekeerd zijn ontstaan dankt aan de genoemde cellige elementen. Evenzeer is mogelijk, dat alleen bepaalde veranderingen in het bloed (langzamer stroom of gewijzigde reactie) den prikkel vormen, die leidt tot de omvorming van het protoplasma.

Daaruit volgt, dat bij den voortdurenden aanvoer van weefselcellen in het bloed een soort evenwicht moet ontstaan. De voortdurend gevormde neutrophiele cellen, als dragers van de bloedeigenschappen bij uitnemendheid, zullen ook het sterkst de neiging hebben tot emigratie; daar evenwel hun protoplasma deels irreversibel is veranderd, men zou kunnen zeggen gespecificeerd, gaan ze nu in het weefsel snel te gronde, en wel het meest lytisch. Deze emigratie zal steeds komen als de tegenstelling bloed-weefsel vergroot wordt, en dit zal o. a. het geval zijn bij elke abnormale weefselfunctie, zooals het gevolg is van elke injectie. De verhoogde tegenstelling leidt tot verhoogde emigratie van polynucleairen, en tot sterke locale attractie van de bloed-lymphocyten. Bij deze ophooping in massa in de capillairen wordt echter zeer spoedig de tegenstelling geneutraliseerd, d. w. z. de verschillen tusschen bloed en weefsel worden vervaagd; er komt wat we noemen myeloid weefsel; eensdeels leveren de endotheelcellen nieuwe capillairen, treden dus in contact met het weefsel, daarnaast treden ook lymphocyten, gegranuleerde cellen en bloedeiwit tusschen weefselelementen. De embryonale toestand keert terug, de verschillende celtypen, die hier gevonden worden, houden elkaar in evenwicht en hier zien we nu ook de omvorming van lymphocyten in gegranuleerde cellen, welke daarop verder kunnen emigreeren naar het exsudaat, als de weefselprikkel nog doorwerkt, of zich in het bloed storten. In overeenstemming hiermede zien we zeer spoedig de verstoring van het evenwicht weer opgeheven worden.

Een dergelijke plaatselijke menging van bloed en weefsel zou nu ook voor het beenmerg kunnen worden aangenomen, onder den invloed van een permanent aanwezigen prikkel, die de elementen van het bloed vasthoudt en steeds vernieuwt. Myeloblasten zullen dus in dezen gedachtengang alleen daar uit ongedifferentieerde cellen kunnen ontstaan, waar bepaalde eigenschappen van het bloed zich nog doen gelden, dus in de onmiddellijke nabijheid van, waarschijnlijk ook wel in de bloedvaten; naar allen schijn zijn de factoren hiervoor vooral aanwezig, als zich vele „lymphocytaire" cellen plaatselijk bij ruime bloedvoorziening ophoopen, en komt het daartoe in het geheel niet, als de invloed van het bloed niet meer dan verwijderd zich doet gelden. Zoo is het te verklaren, dat de metaplasie in myeloid weefsel in de milt nooit gevonden wordt in de lymphfollikels, maar altijd in de bloedrijke pulpa. Immers de pulpa is bij uitnemendheid een weefsel, waarbij bloed en weefsel onontwarbaar gemengd zijn. Op grond o. a. van het hier medegedeelde lijkt het ons daarom aangewezen, liever niet te spreken van gespecificeerde cellen van het bindweefseltype, maar van cellen, die onder verschillende uitwendige invloeden, zoowel afhankelijk van het vloeibare milieu, als van cellen in de buurt, een verschillende ontwikkeling kunnen doormaken, van welke ontwikkelingsvormen alleen de speciaal gegranuleerde cellen een niet voor verdere verandering vatbaar karakter dragen. De verschillende eigenschappen van bloed en weefsel maken daarbij, dat we twee hoofdtypen zien verschijnen, waarvan de eene hier, de andere op andere plaatsen praevaleert; zoo toont het beenmerg normaal in hoofdzaak de omvorming in gegranuleerde cellen, en blijft de milt lymphoid, evenwel lang niet uitsluitend.

Onder *pathologisch veranderde omstandigheden* in het milieu kan evenwel de ontwikkeling der cellen zich wijzigen, zooals het geval is bij de verschillende leukaemieën.

SAMENVATTING.

Het hier medegedeelde kan als volgt worden samengevat:

In het uit een oorvene stroomende bloed van een konijn bevinden zich in totaal ongeveer 7000—12000 witte bloedlichaampjes per mM^3, waarvan ongeveer 75% lymphocyten en 25% gegranuleerde cellen. Na inspuiting van een tamelijk groote hoeveelheid NaCl 0.9% in de buikholte vertoont het aantal cellen in het bloed een zeer sterke daling, waaraan beide soorten

cellen vrijwel gelijkelijk deelnemen. Deze daling bereikt reeds na enkele uren haar laagste punt, en maakt dan weer plaats voor een langzame stijging.

De uit het bloed verdwenen cellen kunnen in de buikholte worden teruggevonden; de daarin aanwezige celrijke vloeistof bevat echter vrijwel alleen polynucleaire leucocyten. De lymphocyten nemen deel aan de vorming van een granulatieweefsel, in de omgeving van de plaats van inspuiting, dat duidelijk de kenmerken draagt van myeloidweefsel. Hier ziet men op vele plaatsen lymphocyten langs den weg van plasmacellen onder celvermeerdering overgaan in myelocyten en polynucleaire cellen, welke laatste zich van uit de centrale vormingsplaats verspreiden. Het resultaat van de aangebrachte evenwichtsstoornis is dus ten eerste directe emigratie van polynucleaire leucocyten, en daarnaast de vorming van een myeloid weefsel ter plaatse van de aangebrachte evenwichtsstoornis; aan de vorming van dit myeloid weefsel neemt de hoofdmassa der uit het stroomende bloed verdwenen lymphocyten deel; over dit myeloid weefsel als tusschenstation komen ten slotte ook de lymphocyten ten minste gedeeltelijk als polynucleaire cellen in het exsudaat terecht.

Groningen, Februari 1920. *Physiologisch Laboratorium der Rijksuniversiteit.*

Physiologie. — De Heer HAMBURGER biedt, namens den Heer R. BRINKMAN en Mej. E. VAN DAM, een mededeeling aan over: *„De beteekenis van de cholesterine voor de physisch-chemische eigenschappen van het cel-oppervlak".* I.

(Mede aangeboden door den Heer E. D. WIERSMA).

In zijn „Osmotischer Druck und Ionenlehre" [1]) vestigt HAMBURGER herhaaldelijk de aandacht op het later ook door anderen waargenomen feit, dat de biconcave vorm (of klokvorm) der normale erythrocyten in andere vloeistoffen als in plasma (serum) overgaat in den bolvorm. Hij zegt woordelijk: „In welche Lösungen man die Blutkörperchen auch bringt, es mögen isotonische, hyperisotonische oder hypisotonische Salz- oder Zuckerlösungen sein, es mögen mit Wasser verdünntes Serum, normale oder pathologische Lymphe sein, stets verlieren die roten Blutzellen die biconcave Gestalt und erfahren eine Verkleinerung des grösseren Durchmessers. Bleibend sind diese Veränderungen nicht, denn wenn man die Blutkörperchen wieder in ihr eigenes Serum zurückbringt, so bekommen sie auch wieder ihre biconcave Gestalt". En verder: „Vielleicht handelt es sich hier um eine Veränderung der Oberflachenspannung, die sich bei jeder Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Mediums entsprechend modifizieren muss".

Voor zoover wij weten, is een verklaring voor het door HAMBURGER beschreven verschijnsel niet gegeven. Het volgende onderzoek heeft ten doel, een analyse van dit phenomeen en een verklaring van de vormverandering. Tevens kunnen wij hiermede een algemeen celphysiologisch principe illustreeren, waaraan nog slechts weinig aandacht is geschonken, nl. *het beginsel van de normale isolatie der cellen.*

1. *Het gedrag der bloedlichaampjes in een zuivere 0,9 °/₀-ige NaCl-oplossing en in een „physiologische" zoutoplossing.*

Voor de volgende onderzoekingen werd altijd gebruik gemaakt van konijnenbloed. Met bldl. worden dus altijd die van het konijn bedoeld. [2])

[1]) HAMBURGER: Osmotischer Druck und Ionenlehre, Bd. I, p. 199—200; HAMBURGER: Virchow's Arch. **141**, (1895), 230.

[2]) Latere proeven hebben ons geleerd, dat met menschenbloedlichaampjes dezelfde resultaten verkregen worden.

Voegt men 0,02 cc. bloed bij 2 cc. van een NaCl-oplossing van 0,9 %, die met een weinig $NaHCO_3$ is neutraal gemaakt, en brengt men een weinig van deze suspensie in de zorgvuldig schoon en droog gemaakte telkamer van een Thoma-Zeiss-apparaatje, sluit er een gewoon dun dekglaasje op en bekijkt direct, dan ziet men het volgende. De eerst biconcave bldl. nemen bijna onmiddellijk een onregelmatige rozet- of stervorm aan en worden kleiner. Wacht men even, totdat de bldl. bezonken zijn, dan blijkt dat zij nog iets meer bolvormig zijn geworden, met tallooze kleine uitsteeksels. Verdere vormverandering ondergaan zij meestal in deze oplossing niet, het eindstadium is dus de zoogenaamde „Stechapfelform".

Een zuiveren bolvorm ziet men uit dezen Stechapfelform ontstaan, wanneer men de bldl. in een meer physiologische zoutoplossing suspendeert. Als zoodanig gebruiken wij de reeds vroeger door ons beschreven physiologisch geequilibreerde zoutoplossing: NaCl 0,7 %, $NaHCO_3$ 0,18%, KCl 0,02%, $CaCl_2$. 6 aq. 0,02%, $[H^{\cdot}] = 0,45 \times 10^{-7}$, en $[Ca^{\cdot\cdot}]$ = ongeveer 30 mgr. per L. [1]) In deze suspensievloeistof vertoonen de bldl. in de schoon gewreven telkamer de volgende veranderingen: op het oogenblik dat ze in de telkamer worden gebracht, zijn ze nog biconcaaf; direct worden ze dan onregelmatig, rozetvormig; dan krijgen ze Stechapfelform, daarna zijn ze bolvormig met zeer fijne puntjes en ten slotte zuiver bolvormig. De geheele vormverandering duurt slechts 1 à 2 minuten, alleen het verdwijnen van de laatste puntjes op de bollen duurt wat langer.

2. *De oorzaak van de bolvorming*

Het was ons dus gebleken, dat de bolvorm niet in de zoutoplossing zelf ontstond, maar pas, wanneer de suspensie in de telkamer werd gebracht. De vormverandering moet dus eerst hier haar oorzaak vinden. Verder zagen we, dat de bolvorm niet onmiddellijk uit den biconcaven vorm ontstond, maar dat er tusschen-stadia zijn, nl. eerst rozet-vorm en dan de zg. Stechapfelform of doornappelvorm. Het geheele verloop herinnert direct aan de vormverandering, die ROLLETT [2]) beschreven heeft, wanneer het bloed door vonken uit een Leidsche flesch wordt getroffen; hier ontstonden vóór de finale haemolyse precies dezelfde vormen.

De proeven van ROLLETT leidden tot de veronderstelling, of ook niet in ons geval *de bolvorming van een electrische lading der bldl.*

[1]) BRINKMAN: Einige Bemerkungen über die Bedeutung des Blutkalks, Biochemische Zeitschrift, 95, 101, (1919).

[2]) ROLLETT: Sitzungsber. der Kais. Akad. der Wiss., 46, (1862).

afhankelijk zou zijn. Wij wisten reeds, dat de bolvorm pas op het objectglas ontstond, en het was best mogelijk, dat dit glas geladen was, daar het altijd met een linnen lapje zorgvuldig werd drooggewreven.

Ons vermoeden bleek juist te zijn. Wanneer object- en dekglas zorgvuldig door flambeeren *ontladen* werden, zagen wij zoowel in NaCl-oplossing als in physiologische zoutoplossing alleen den normalen biconcaven vorm. De oorzaak van den bolvorm is dus te zoeken in den invoed van een electrische lading op de bldl.

In serum echter behouden de bldl. hun normalen vorm, ook wanneer het objectglas geladen is. Hier is een zeer sterke lading, van een Leidsche flesch, noodig, om de bldl. bolvormig te doen worden; van de geringe lading van een objectglas bespeurden wij niet de minste werking.

3. *Nadere analyse van den invloed van een geringe electrische lading op roode bldl. in serum en in zoutoplossingen.*

Wanneer men in het glaskamertje van een gewreven Thoma-Zeiss-apparaatje een zoutoplossing brengt, zal deze geladen worden; zweven er dan bldl. in deze zoutoplossing, dan hebben wij het geval, dat zich kleine lichaampjes binnen een geladen geleider bevinden. Binnen het oppervlak van dezen geleider kan geen electrisch krachtveld bestaan; zoolang de bldl. dus niet met het oppervlak van de oplossing in aanraking komen, zullen zij niet geladen kunnen worden. Eerst als zij op den bodem van het glaskamertje bezonken zijn, kan de lading op het bldl. overgaan.

Denkt men zich nu het bloedlichaampje als een kleinen biconcaven geleider, dan is het o. i. wel begrijpelijk, dat een electrostatische lading van dit elastische lichaampje tot den bolvorm zal voeren. Aan de sterk gebogen randen van het bloedlichaampje toch zal de ladingsdichtheid veel grooter zijn dan in het midden van het schijfje; aan de randen zullen dus veel sterkere electrische krachten heerschen, die door hun ongetwijfeld bestaande aantrekkende werking op de moleculen der stof het elastische bloedlichaampje zullen vervormen, totdat de kromming overal even groot is geworden, d. w. z. tot de bolvorm bereikt is.

Deze redeneering veronderstelt echter, dat de geleidende bloedlichaampjesinhoud in een geleidend verband met de vloeistof-oppervlakte staat, en dit is in plasma (serum) niet het geval. Wij weten toch, dat bldl. in serum den stroom zoo goed als niet geleiden, doordat normaal in de celmembraan bijna geen ionenbeweging

mogelijk is onder deze omstandigheden. In serum dus zal het bloedlichaampje altijd nog door een isoleerende celmembraan van het ladingsoppervlak zijn gescheiden en het zal dus niet geladen kunnen worden. Dit moet de reden zijn, waarom de bldl. in serum hun normalen vorm bewaren, wanneer zij met een geladen oppervlak in aanraking komen; alleen sterke ontladingen kunnen de isolatie overwinnen, zooals ook een sterke ontlading een glasplaat kan doorboren.

In zoutoplossingen is de toestand echter anders. Wij hebben in een uitvoerig onderzoek, dat nog niet gepubliceerd is, aangetoond, dat in zoutoplossingen de bldl. hun condensatiemembraan voor een groot deel verliezen, doordat lecithine en cholesterine van het bloedlichaampjesoppervlak loslaten en in de zoutoplossing zijn aan te toonen, zulks als gevolg van een verbreking van het adsorptieevenwicht. Door deze emulgeering van het celoppervlak ontstaat een permeabiliteits- en een resistentieverandering en dit is ook de verklaring van het feit, dat in zoutoplossing de normale isolatie der bldl. verdwenen is, daar immers de isoleerende stoffen niet meer aan het oppervlak gecondenseerd zijn. In zoutoplossing dus zal de goed geleidende bloedlichaampjesinhoud in een geleidend verband met het ladingsoppervlak staan, m. a. w. nu zullen de bldl. geladen worden.

Het verschil tusschen den toestand der bldl. in serum en in physiologische zoutoplossing moet dus zijn, dat in serum de bldl. door een isoleerende celmembraan zijn omgeven (die ontstaan is door oppervlaktecondensatie van isoleerende stoffen), terwijl deze membraan in zoutoplossingen geheel of gedeeltelijk is verdwenen.

4. *Welke stof is verantwoordelijk voor de normale isolatie der bldl.*

Wanneer men wil nagaan, welke der constitueerende bestanddeelen van de celmembraan als isoleerende substantie zou kunnen dienen, komen in hoofdzaak eiwitstoffen, lecithine en cholesterine in aanmerking. De eiwitstoffen met hun duidelijk electrolytkarakter kunnen wij wel uitsluiten, en ook de phosphatiden hebben nog veel meer electrolyt-eigenschappen dan de sterinen. Deze laatste zijn practisch geheel an-electrolyt. Voor een sterk isoleerende stof moeten wij dus in de eerste plaats aan het cholesterine denken.

Het is nu inderdaad gemakkelijk aan te toonen, dat alleen cholesterine in staat is, de normale isolatie der bldl. in stand te houden. Wanneer men bloedlichaampjes, die met physiologische zoutoplossing twee keer gewasschen zijn, in een zoutoplossing op

een gewreven objectglas brengt, nemen zij zeer spoedig den bolvorm aan door de electrische lading. Brengt men deze bldl. echter in een druppel serum, dan blijft, zooals reeds beschreven werd, de biconcave vorm behouden.

Ook echter wanneer de bldl. in een cholesterine-suspensie van 0,1 % in zoutoplossing bekeken worden, blijft de biconcave vorm bewaard. [1]) Wij moeten dus aannemen, dat zich in deze suspensie weer een isoleerende membraan aan het bloedlichaampjesoppervlak gecondenseerd heeft, waardoor het bloedlichaampje ongeladen blijft. In een lecithine-emulsie van 0,1 % sterkte in zoutoplossing of in een serumalbumin-oplossing van 0,5 % in zoutoplossing is van isolatie der bloedl. geen sprake; zij gedragen zich hierin tegenover een electrischen invloed evenals in een zuivere zoutoplossing.

Voor de normale isolatie der bldl. in plasma kan dus alleen de cholesterine zorgen; of cholesterine-esters ook isoleerend vermogen hebben, is niet door ons nagegaan.

5. *De beteekenis van de cholesterine voor het celoppervlak.*

Het feit, dat naast de phosphatiden altijd cholesterine in en om de dierlijke cel voorkomt, wijst op een algemeene beteekenis van de laatstgenoemde stof. Het is wel eigenaardig, dat de physisch en chemisch toch zoo zeer verschillende groepen der phosphatiden en sterinen in het organisme zóó constant naast elkaar voorkomen, dat men ze onder één algemeenen naam samenvatte. Onze kennis van de functies dezer stoffen is pas in den laatsten tijd wat nauwkeuriger geworden, en wel heeft men hun beteekenis hoofdzakelijk in physisch-chemische richting gezocht.

Het is duidelijk geworden, dat deze lipoiden een belangrijk bestanddeel van het celoppervlak uitmaken, en dat hun physisch-chemische eigenschappen van grooten invloed zijn op de celpermeabiliteit.

Voor het sterk capillair actieve lecithine is deze oppervlakte-

---

[1]) De suspensie werd a. v. bereid. 100 mgr. cholesterine werd opgelost in ongeveer 10 cc. aceton. Deze oplossing werd ineens gevoegd bij een physiologische zoutoplossing, waarin 0,5 % zuiver serumalbumine (Merck) was opgelost. De zoo verkregen suspensie werd van aceton bevrijd door het doorleiden van lucht bij een temperatuur van ± 30°. Als de aceton-reuk geheel verdwenen was, werd de oplossing op haar oorspronkelijk volume aangevuld met gedistilleerd water; daarna werd koolzuur doorgeleid, totdat $[H^{\cdot}] = 0{,}45 \times 10^{-7}$ was. De op deze wijze bereide suspensie is niet lang houdbaar; na 24 uur of reeds eerder is bijna alle cholesterine neergeslagen.

condensatie volgens het GIBBS-THOMSEN'sche principe zeer begrijpelijk. [1]) Daar het de oppervlaktespanning bloedlichaampje-plasma verlaagt, moet het aan deze phase-grens gecondenseerd zijn. De dispersiteitsveranderingen, die dit laagje onder invloed van adsorptieve en electrochemische krachten kan ondergaan, zijn van fundamenteel belang voor de celpermeabiliteit. [2]) De colloidchemische eigenschappen van het lecithine zullen dus vele permeabiliteitsverschijnselen nader kunnen verklaren.

Geheel anders is de toestand bij het cholesterine en in het algemeen bij de sterinen. Deze stoffen hebben weinig of geen effect op de oppervlaktespanning van het water, hun waterige oplossing heeft de eigenschappen van een sterk hydrophobe colloid. [3]) LOEWE [4]) noemt de sterinen in oplossing semi-colloiden, omdat hun dispersiteitsgraad van de concentratie afhankelijk is, en zij weinig adsorptieve eigenschappen bezitten. De sterinen kunnen dan slechts ook aan het celoppervlak geconcentreerd zijn, doordat lecithine in sterke mate als Schutz-Kolloid fungeert. Een functioneele beteekenis van de cholesterine voor het celoppervlak is uit zijn tot nu toe bekende colloidchemische eigenschappen niet af te leiden.

Uit de hierboven vermelde proeven kunnen wij nu tot een algemeene functie van de cholesterine der celmembraan besluiten; het is namelijk de oorzaak van de normale isolatie der bloedlichaampjes, dus waarschijnlijk van alle dierlijke cellen. Onze proeven wijzen dit toch met groote duidelijkheid uit, want terwijl het bij vele gevallen van membraanonderzoek ten slotte zeer moeilijk blijkt een onderscheid te maken tusschen electrische en moleculaire krachten, kunnen wij hier de moleculaire krachten uitsluiten, daar wij uitsluitend van een electrostatisch krachtveld gebruik maakten.

Bij de moderne permeabiliteitsstudien komen hoe langer hoe meer de bioelectrische membraanpotentialen op den voorgrond [5]); vooral natuurlijk voor de ionenpermeabiliteit moet men naast de osmotische ook de electroendosmotische verschijnselen [6]) bestudeeren. Voor deze ionenbewegingen zal de aanwezigheid van een slecht geleidende laag

---

[1]) BERCZELLER: Biochemische Zeitschrift, **84**, 59, (1917).

[2]) PORGES u. NEUBAUER: Biochem. Zeitschr. **7**, 152.

[3]) PORGES u. NEUBAUER, l. c.
BERCZELLER: Biochem. Zeitschr. **84**, 59, (1917).

[4]) LOEWE Biochem. Zeitschr. **42**, 150/218; Kolloidzeitschr. **11**, 179.

[5]) BERNSTEIN, Electrobiologie, 1912.

[6]) PERRIN, Jl. Chim. Physique, **2**, 601.
Notice sur les titres et travaux scientifiques de M. JEAN PERRIN, Paris, 1918.
HÖBER: Physik. Chemie der Zelle u. Gewebe, 1914, p. 234, 241, 568.

om de cel van veel belang zijn, daar de ionenbewegingen door deze laag belemmerd moeten worden.

Zonder nu nader op de beteekenis en het wezen van deze isolatie in te gaan, moeten wij nu toch reeds vaststellen, dat men uit proeven, waarbij het cholesterine-laagje om de bldl. niet meer aanwezig is, geen conclusies omtrent de physiologische ionenpermeabiliteit mag trekken. Wanneer dus de bldl. niet in hun serum maar in een zoutoplossing onderzocht worden, zooals in de meeste gevallen gebeurde, is hun ionenpermeabiliteit abnormaal geworden.

Rohonyi [1]) bijv. concludeert uit zijn talrijke experimenten met herhaaldelijk in zoutoplossing gewasschen bldl., dat het bloedlichaampjesoppervlak hoofdzakelijk uit haemoglobine zou bestaan, en er van een gedifferentieerde membraan geen sprake zou zijn. De ionen-opname zou van hetzelfde type zijn als de electrolytopname van suspensoiden.

Het is nu echter duidelijk, dat deze en dergelijke gevolgtrekkingen niet den physiologischen toestand weergeven, daar door het wasschen in zoutoplossingen het isoleerend bloedlichaampjesoppervlak is verwijderd.

Bij de nieuwere onderzoekingen van Hamburger [2]) met behulp van ultrafiltratie zijn de bldl. altijd in hun eigen serum onderzocht. De hier gevonden anionenverschuivingen kunnen dus met physiologisch voorkomende analoog zijn.

6. *Het antagonisme tusschen lecithine en cholesterine.*

Men kan zich nu de vraag stellen, door welke factoren de ionenwisseling tusschen cel en omringend medium physiologisch wordt beheerscht. Als eerste groep van factoren kunnen wij dan die invloeden noemen, wier werking in een verandering der waterstofionenconcentratie resulteert. Vooral de belangrijke reeks van onderzoekingen van Hamburger [3]) over den invloed van het koolzuur op de ionenbeweging in en uit de cel, heeft deze physiologische permeabiliteitsverandering vastgesteld.

Daarnaast heeft vooral Loeb [4]) in den laatsten tijd aangegeven,

---

[1]) Rohonyi: Kolloidchem. Beihefte, 8, 337, (1916).

[2]) Hamburger: Biochem. Zeitschr. **86**, 309; zie ook S. de Boer: Journ. Physiol. **51**, 211, en Wiener Med. Wochenschrift, No. 14 en **15**, 1916 (Literatuuropgave).

[3]) Hamburger, l. c.

[4]) Loeb: Jl. General Physiol. **1**, 717.

Höber, l. c., Kap. 6, 8, 10, 11, 12.

Bayliss: Principles of General Physiology, Ch. 5, 6, 7.

dat niet alleen H en OH-ionen, maar ook andere ionen invloed hebben op de electrolytpermeabiliteit.

In verband met de boven beschreven verschijnselen willen wij nu de aandacht vestigen op een tweede factor, die een physiologischen invloed op de ionenpermeabiliteit kan hebben, nl. op de verhouding cholesterine : lecithine.

Wanneer men aan de zooeven beschreven cholesterine-suspensie een spoortje lecithine toevoegt, gaat de isoleerende werking van het cholesterine geheel verloren; een concentratie van 0.005 °/₀ lecithine is in dit geval voldoende om de cholesterine-isolatie op te heffen.

Ook bij toevoeging van een weinig lecithine aan serum ziet men dit verschijnsel; een toevoeging van 0.03 °/₀ lecithine is noodig om de isoleerende werking van het serum te overwinnen. Dat in serum de lecithine-concentratie iets grooter moest zijn, ligt waarschijnlijk aan de weinige dispersiteit van onze kunstmatig bereide cholesterine-suspensie, die slechts korten tijd houdbaar was.

Wij vinden hier dus een sterk uitgesproken antagonisme in de cholesterine- en de lecithine-werking; het zal van de verhouding der cholesterine- en lecithine-concentraties moeten afhangen, welke sterkte de electrische isolatie der cel zal hebben, en dus hoe groot het geleidingsvermogen van het celoppervlak zal zijn. Betrekkelijk kleine variaties in deze verhouding kunnen als gevolg een verandering der ionenpermeabiliteit hebben.

Het antagonisme cholesterine-lecithine kan men bij vele andere processen aantreffen, vooral bij haemolytische.

Wij vonden een sterke verlaging der osmotische resistentie door de physiologische lecithine-concentratie; deze resistentie-verlaging wordt opgeheven door cholesterine.

Ook zagen wij microscopisch, dat bldl. in een isotonische lecithine-emulsie van ± 0.5 °/₀ sterkte snel hun kleurstof verliezen, zoodat slechts zg. schimmen overbleven; dit verschijnsel wordt eveneens door cholesterine-toevoeging opgeheven.

In de serologie der haemolyse zijn analoge voorbeelden bekend; de gevoeligheid der bldl. tegen saponine neemt met het quotient $\frac{\text{lecithine}}{\text{cholesterine}}$ af[1]), evenals de gevoeligheid der bekende Pascucci-membranen[2]) Verschillende parasitaire en bacterieele haemotoxinen, die door lecithine geactiveerd worden, worden door cholesterine

[1]) K. Meijer: Hofm. Beiträge, **11**, p. 357, (1918).

[2]) Pascucci: Hofm. Beiträge, **8**, p. 522, (1905).

geremd in hun werking[1]). Veel bestudeerd is ook in dit opzicht de cobra-gift-haemolyse; hiervoor is lecithine-activeering noodzakelijk, welke activeering weer geremd wordt door cholesterine. In het kort kan men zeggen, dat terwijl lecithine zeer veel overeenkomst vertoont met het natuurlijke zg. Komplement-Mittelstück, cholesterine juist inactiveerende eigenschappen vertoont[2]).

Interessant is in dit verband het door MAYER en SCHAEFFER opgestelde begrip van den „coefficient lipocytique"[3]). Volgens deze auteurs is het watergehalte van weefsels en dierlijke vloeistoffen afhankelijk van de verhouding cholesterine: totaal vetzuurgehalte, een quotient, dat veel overeenkomst heeft met de verhouding cholesterine : lecithine. Daar nu het watergehalte der cellen in direct verband moet staan met hun ionengehalte, zien wij ook hier de beteekenis van dit quotient voor de ionenpermeabiliteit gedemonstreerd.

Men ziet dus, dat voor de regeling der ionenbeweging naast den electrolytinvloed ook het quotient cholesterine : lecithine in aanmerking komt. Dat werkelijk de *verhouding* van deze lipoiden de hoofdzaak is en niet de absolute concentratie, blijkt nog uit het feit, dat serum tot in een honderdvoudige verdunning met physiologische zoutoplossing de normale isolatie der bldl. in stand kan houden, terwijl toevoeging van enkele honderdste procenten lecithine aan onverdund serum reeds opheffing van de isolatie tengevolge heeft.

Klinisch kan deze verhouding van belang worden, omdat de cholesterine-hoeveelheid van het organisme uitsluitend van zijn aanwezigheid in het voedsel afhankelijk is. Zoogdieren (in tegenstelling met vogels) schijnen geen cholesterine door synthese te kunnen vormen[4]), het organisme is voor zijn cholesterine-voorraad geheel op het voedsel-cholesterine aangewezen.

Door dieet-regeling kunnen wij waarschijnlijk de cholesterinaemie beinvloeden, wat belangrijk kan zijn voor de electrolyt-permeabiliteit.

SAMENVATTING.

Als oorzaak van het door HAMBURGER en later ook door anderen

---

[1]) Zie LANDSTEINER: Handbuch der Biochemie, II, 1, p. 444 e. v.
Zie over het antagonisme by phagocytose STÜBER: Biochem. Zeitschr. 51, 211; over het antagonisme bij groei ROBERSON: Proc. Soc. exp. Biol. and Med. 10, 59

[2]) Nadere mededeelingen hierover zullen binnenkort verschijnen.

[3]) MAYER et SCHAEFFER: Journ. de Physiol. et de Pathol. générale, 15, p. 1, 23; zie ook C. R. Soc. Biol. 82, 339.

[4]) W. STEPP: Zeitschr. f. Biol. 57, 136; 59, 366; 62, 405.
MAC. CALLUM a. DAVIS: Journ. biol Chem. 15, 167; 19, 245; 20, 691; 21, 179.
OSBORNE a. MENDEL: Journ. biol. Chem. 17, 40; 20, 379.

beschreven feit dat roode bloedlichaampjes in zoutoplossingen den bolvorm aannemen wordt gevonden een electrische lading der roode bloedlichaampjes.

Deze lading, die de reeds bestaande zwak negatieve lading versterkt, is afkomstig van het door wrijving geladen objectglas.

In de zoutoplossing zelf zijn de bloedlichaampjes normaal gevormd; zoodra zij echter met een electrisch geladen oppervlak in de telkamer van een Thomas Zeiss-apparaatje in aanraking komen, ontstaan vormveranderingen, die na korten tijd over rozet- en doornappelvorm tot den bolvorm voeren.

In serum ondervindt het bloedlichaampje geen invloed van deze electrische lading. De oorzaak van dit verschil is, dat de bloedlichaampjes in plasma door een isoleerende laag zijn omgeven, welke laag in een zoutoplossing verdwijnt.

De stof, die aan deze geadsorbeerde laag zijn eigenschappen verleent, is *cholesterine*, dat door het aan het bloedlichaampjesoppervlak geadsorbeerde lecithine in colloidale oplossing wordt gehouden.

Uit deze proeven wordt een algemeene verhouding afgeleid, die van belang moet zijn voor de regeling der physiologische ionenpermeabiliteit, nl. *de verhouding cholesterine : lecithine van het plasma.* Ook de regeling van het watergehalte van de weefsels moet door dit quotient beinvloed worden.

Januari 1920.

Physiologisch Laboratorium der Rijks-Universiteit te Groningen.

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN biedt, mede namens den Heer A. L. TH. MOESVELD, eene mededeeling aan: „*Een elektrische, adiabatische Kalorimeter en het bepalen der specifieke warmte van kadmiumsulfaatoplossingen met behulp van dit instrument.*"

1. Voor de behandeling van vele thermochemische en thermodynamische problemen is de nauwkeurigheid, met welke men tot dusverre de thermochemische konstanten van chemische omzettingen en de daarmede in verband staande grootheden kent, geheel onvoldoende. Terwijl bij de oudere thermochemische methoden, die wij vooral aan den arbeid van JULIUS THOMSEN en van BERTHELOT danken, slechts eene nauwkeurigheid van 1 à 2 procent kon worden bereikt, terwijl ook grootere afwijkingen niet zeldzaam zijn, moet heden in tal van gevallen een veel hoogere graad van precisie worden geeischt. Zoo is dan ook in de laatste jaren een duidelijk streven op den voorgrond getreden de methoden, die hier kunnen dienst doen, te verbeteren door uitschakeling der oorzaken, die principieel tot minder nauwkeurige resultaten moeten leiden[1]). Door het vermijden van twee daarvan, nl. van de straling (geleiding, konvektie) van den kalorimeter tijdens de proef en van het werken met een systeem (kalorimeter, roerder, thermometer enz.), welks waterwaarde men niet voldoende nauwkeurig kent, doordien men niet weet, welke deelen van den toestel feitelijk deelnemen aan de temperatuurverandering tijdens de proef, is men in staat de nauwkeurigheid in hooge mate te doen toenemen. Zulks springt aanstonds in het oog, indien men overweegt, dat bij de oudere methoden de temperatuurkorrekties voor straling enz. (bv. met behulp der bekende korrektiemethode van REGNAULT—PFAUNDLER) bij eene temperatuurverandering van één graad bv. vaak 5 en meer procenten dier verandering bedragen en daarbij nog zeer onzeker zijn.

2. De onzekerheid der aldus verkregen resultaten kan worden vermeden door gebruik te maken van een *adiabatischen* kalorimeter, in beginsel het eerst aangeduid door S. W. HOLMAN[2]), later, onaf-

---

[1]) Literatuur bij FARRINGTON DANIELS, Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 1473 (1916).

[2]) Proc. Americ. Acad. of Arts and Sciences N. S. **23**, 245 (1896).

hankelijk van dezen, door TH. W. RICHARDS[1]) het eerst in gebruik genomen. Men vermijdt bij zulk een apparaat de straling (geleiding, konvektie) of reduceert haar tot een uiterst gering bedrag door er voor te zorgen, dat de temperatuur van den luchtmantel, die direkt met den kalorimeter in aanraking is, vóór, gedurende en na de eigenlijke proef geheel dezelfde is, als die van den kalorimeter, waarin zich het te onderzoeken proces afspeelt[2]). De middelen, die men hiervoor kan gebruiken, zijn van verschillenden aard. Alle komen hierop neer, dat de luchtmantel zijne warmte ontleent aan eene vloeistofmassa, die hem van alle zijden omgeeft, en dat de temperatuur dier vloeistofmassa steeds gelijk wordt gehouden aan die van den inhoud van den kalorimeter.

De hiervoor benoodigde warmte kan nu op verschillende wijzen worden geleverd. TH. W. RICHARDS en zijne medewerkers omgeven den luchtmantel door een loogoplossing en vermengen die tijdens de proef met zwavelzuur om de gewenschte temperatuurverhooging te verkrijgen. Niettegenstaande de aldus verkregen resultaten zeer bevredigend zijn, meent FARRINGTON DANIELS, dat „it has not received the general acceptance which it deserves"[3]).

FARRINGTON DANIELS[4]) heeft voorgesteld als vloeistof water te kiezen en hierdoorheen een wisselstroom (of gelijkstroom) te zenden. Deze wijze van (elektrolytisch) verhitten, het eerst door L. EHRMAN toegepast[5]), biedt, in tegenstelling met het gebruik van een verhittingsklos of draad het voordeel, dat de verwarming door de geheele vloeistof gelijkmatig plaats vindt. Resultaten, met zulk een apparaat verkregen, deelt DANIELS echter niet mede.

3. Wij hebben eenen adiabatischen kalorimeter gekonstrueerd, die ons in staat heeft gesteld de spec. warmte van oplossingen met eene nauwkeurigheid van $\pm \frac{1}{2}$ ‰ te bepalen. Daar dit instrument ook voor andere thermochemische doeleinden kan worden gebruikt

---

[1]) Proc. Americ. Acad. of Arts and Sciences N. S. **41**, 8 (1905). Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 187 (1908). Zie ook de literatuur, bedoeld in noot 1 blz. 883.

[2]) Mocht de kalorimeter langs deelen, (thermometer, roerder en dergelijke) die buiten de hem omgevende mantels uitsteken, door geleiding invloed ondergaan van de kamer, dan zal de temperatuur der direkte omgeving (olie, luchtmantel) zoodanig moeten worden geregeld, dat die invloed geheel wordt gekompenseerd.

[3]) FARRINGTON DANIELS in zijne, in noot 1, blz. 883 vermelde verhandeling.

[4]) Zie noot 1 blz. 883.

[5]) Zie J. H. DERBY en J. W. MARDEN, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1767 (1913). De verhandeling van EHRMAN vindt men in Bull. assoc. chim. Sucr. dist. **26**, 272.

(wij hopen daarop later terug te komen), worde in het volgende zijne konstruktie en gebruik nader beschreven.

Vooropgesteld zij, dat wij als vloeistof, die den luchtmantel van den kalorimeter omgeeft, eene dunvloeibare minerale olie hebben gebruikt, die ten gevolge harer geringe spec. warmte (± 0.5) snel kan worden verwarmd. Door gebruik te maken van een eigenaardigen draadweerstand (die in den handel is) en van eene inrichting, die de olie zeer sterk roert, kon worden bereikt, dat men de temperatuur der geheele oliemassa door toevoer van elektrische energie uniform naar willekeur kon veranderen.

4. Fig. 1 stelt de kalorimeterinrichting voor, zooals wij haar ter bepaling van de spec. warmte van oplossingen van elektrolyten hebben gebruikt.

De kalorimeter K heeft eenen inhoud van 1 Liter; hij is uit één

Fig. 1.

stuk zuiver zilver geklopt en rust op drie uitgeholde blokjes hout, welke zich als verhoogingen op een houten plaat bevinden, die vast ligt op den bodem van een koperen cylinder M_1. Deze dient als luchtmantel en is door drie koperen staven O hangend bevestigd aan den wand van den bak L (inhoud 25 Liter, van gegalvaniseerd ijzer vervaardigd), die met olie is gevuld.

De luchtmantel M_1 kan, wanneer de kalorimeter met inhoud op zijne plaats is gebracht, worden afgesloten met een zwaar zinken deksel D_1. Dit rust dan op den breeden rand van den cylinder M_1; ter betere sluiting ligt op dien rand een breede reep gummiplaat G_2, die door het aandraaien der vleugelmoeren $V\,V$ tusschen rand en deksel wordt aangedrukt. Op deze wijze vermijdt men, dat de olie uit L in den luchtmantel kan geraken.

In den bak L wordt (rondom tegen den wand liggend) een cylindervormig geraamte van koper geplaatst, welks beschrijvende lijnen door glazen staven worden gevormd. Tegen die staven rust, strak gespannen, een in asbest geweven draadweerstand van nikkel, zooals die door de Firma Schniewindt te Nenenrode in Westfalen in alle gewenschte afmetingen (en weerstanden) wordt geleverd. Ons draadnet had een weerstand van $\pm$ 225 Ω en liet ongeveer 1 Ampère door. Dezen weerstand verbindt men met de lichtleiding (220 Volt). In den stroomloop, welks uiteinden (Fig. 1) met de cijfers 1 links en rechts zijn aangeduid, bevindt zich buiten den kalorimeter een uitschakelaar, die in Fig. 2 met de letter U is aangegeven en een regelbare voorschakelweerstand W_8 (Fig. 2), terwijl de punten 2 links en rechts met een Voltmeter (V in die fig.) zijn verbonden. Door het sluiten van U en regelen van W_3 kan men een gewenscht bedrag elektrische energie aan de olie in L toevoeren.

In den met olie gevulden bak (bij alle proeven werd een even groote hoeveelheid olie gebruikt), waarin zich het draadnet bevindt, is een roerder S (Fig. 1) aangebracht (schroef van Archimedes), die door een elektromotor in beweging wordt gehouden. Het aantal omwentelingen van den roerder bedroeg 1900 per minuut. Deze roerder heeft ten doel de olie, die op hare aanrakingsplaats met het draadnet warmte ontvangt, snel door de geheele massa te verspreiden, teneinde de temperatuur der geheele oliemassa uniform te houden. De olie wordt door den roerder van den bodem af omhoog gezogen en treedt uit in een wijd, roodkoperen kanaal, dat ze bij U verlaat. Zij valt daar, aangezien U eenige cm. boven het olieniveau van den bak ligt, in een onafgebroken stroom erin terug.

Daar de warmte, die de roerder S tengevolge zijner snelle draaiing ontwikkelt, gevoegd bij de warmte, die opzettelijk aan de olie langs

elektrischen weg werd toegevoerd, op sommige oogenblikken te groot bleek, in verband met den gang van zaken, die later

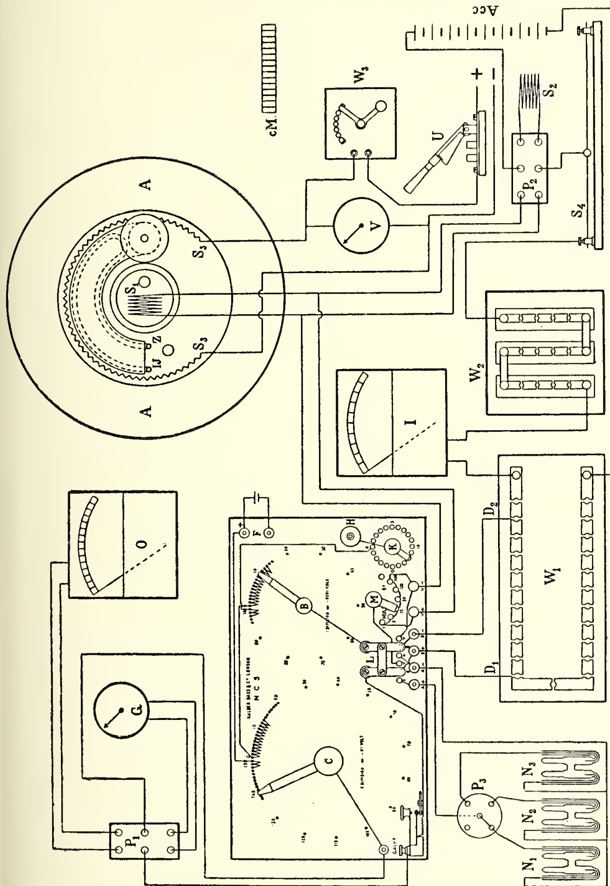


Fig. 2.

zal worden beschreven, hebben wij in de buis U eene dunne, roodkoperen buis $W_2 A W_1$ aangebracht, waardoor water uit de waterleiding kon worden gevoerd. De precisiekraan J stelde ons in staat den waterstroom zeer nauwkeurig naar de behoefte te regelen.

Door zware isolatie M_2M_2 (droge slakkenwol), die zich tusschen de wanden van den oliebak bevindt, werd eene voortreffelijke afsluiting tegen de warmtestraling (geleiding) der omgeving verkregen, terwijl de bovenkant van den bak met het houten deksel D_2D_2 werd afgesloten, waarin de noodige gaten waren uitgespaard om den roerder S, de thermometers T_1 en T_2 enz. door te laten.

Buitendien was er door het aanbrengen van het houten kruis H_1 als voet en van den houten ring H_2H_2 voor gezorgd, dat het metallisch kontakt tusschen binnen- en buitenwand van den metalen bak M_2M_2 werd opgeheven.

Met behulp van de kraan Z laat zich de olie uit den bak aftappen.

5. Aleer wij de beschrijving van den toestel voltooien, worde hier een enkel woord gezegd nopens de door ons gevolgde methode ter bepaling van de spec. warmte onzer oplossingen, daar door deze de verdere inrichting van den toestel werd bepaald. De methode komt nu hierop neer, dat men aan den kalorimeter, waarin zich een bekende gewichtshoeveelheid der oplossing bevindt, welker spec. warmte men wenscht te bepalen, een bekende hoeveelheid elektrische energie toevoert en de temperatuurstijging meet, die dit tengevolge heeft. Door herhaling dezer bepaling met een bekende hoeveelheid water, waarbij men den kalorimeter tot op dezelfde hoogte vult als in de eerste proef, bepaalt men de waterwaarde van die deelen van den toestel, die bij de kalorische meting mede worden verwarmd; daardoor vermijdt men eene onkontroleerbare fout, die de meeste oudere kalorische methoden aankleeft.

6. Met het oog op den hier geschetsten gang van zaken brachten wij in den kalorimeter een draadweerstand van materiaal, welks temperatuur-koëfficiënt van het geleidingsvermogen uiterst klein is; daarvoor werd een manganinedraad gekozen, dien wij te voren door verhitting op 150° gedurende een etmaal kunstmatig hadden „gealtert". Daar wij de spec. warmte van elektrolyt-oplossingen wenschten te bepalen, moest voor deugdelijke elektrische isolatie van den manganinedraad worden gezorgd, terwijl anderzijds die isolatie een snelle uitwisseling der toegevoerde warmte met de omgevende vloeistof niet mocht beletten. Daar weerstanden, die aan die eischen voldoen, tot dusverre niet in de literatuur zijn beschreven [1]), hebben wij zelf naar

---

[1]) De vaak gebruikte kwikweerstanden, opgesloten in glazen kapillairen, laten wij buiten beschouwing, daar zij niet alleen zeer breekbaar zijn, maar tevens, tengevolge der glazen isolatie, de warmte slecht uitwisselen. Bovendien veroorzaakt de stroomwarmte zelf een verandering van den weerstand, die moeilijk kan worden

eene bevredigende oplossing van dit vraagstuk gezocht en meenen, gelijk de onderstaand beschreven resultaten bewijzen, daarin geheel te zijn geslaagd.

7. Wij stellen voorop, dat onze verwarmingsspiraal N tevens als roerder in den kalorimeter heeft dienst gedaan. Zij werd als volgt gekonstrueerd: Op een plaatje mika, ($5\frac{1}{2} \times 7\frac{1}{2}$ cm.), dat aan twee tegenover elkaar liggende zijden inkeepingen heeft, waarin de manganinedraad (lengte 3 M., dikte 0.3 mm., weerstand $\pm$ 16 Ω) wordt gelegd, bevestigt men aan de lange zijden met behulp van koperen klinknageltjes twee reepen dun koperblad, die ter weerszijden van het mika zijn omgeslagen. De reepen worden aan de boven- en benedenzijde vereenigd door een strook koper en wel zoodanig, dat de bovenste strook zich aan de holle as F laat bevestigen. Men draagt zorg, dat er tusschen den manganinedraad en de bovenste en onderste reep koper een geringe afstand blijft bestaan. Het aldus ontstane geheel (oppervlak $6\frac{1}{2} \times 8\frac{1}{2}$ cm.) wordt met kaoutchoukoplossing bestreken. Na verdampen van het oplosmiddel vulkaniseert men het kaoutchouk, bedekt dit met graphietpoeder en slaat er langs galvanostegischen weg een laag koper op neer, die op hare beurt op dezelfde wijze met goud wordt bedekt. De dikte van het geheel bedraagt na deze bewerkingen $\pm$ 3 mm. Gelijk de proef leerde, is de warmte-uitwisseling tusschen den manganinedraad en de omgevende vloeistof uitnemend: voert men elektrische energie toe, dan reageert een in de vloeistof gedompelde thermometer daarop uiterst snel.

Deze weerstand veranderde in den loop van het jaar, voorafgaande aan ons kalorisch onderzoek, van 15.8 tot 15.96 Ω. Tijdens de periode der kalorische proeven (enkele maanden) vertoonde hij een uiterst geringe, zeer regelmatige, stijging van $1^0/_{00}$ (van 15.960 tot 15.973 Ω).

8. De uiteinden van den manganinedraad zijn aan zware koperdraden (1 mm. dik) gesoldeerd; deze loopen, van elkaar en van den wand der as F geïsoleerd door glazen buisjes en eindigen in twee goten, die in de ebonieten schijf C zijn aangebracht. De as F is voor een deel (in de figuur ter hoogte van D) onderbroken door een ebonieten tusschenstuk, ten einde geleiding van den kalorimeter naar buiten zoo veel mogelijk te beletten.

De stroom eener akkumulatorenbatterij van 8 cellen, in spanning

---

gekontroleerd. Verg. o. a. W. R. en W. E. Bousfield, Phil. Trans. Roy. Soc. London A, 221, 199 (1911). Ook Pfaundler, Sitz. Ber. Akad. Wien 59, 145 (1869); 100, 352 (1891).

geschakeld (100 Ampère-uren), kan langs de draden 3 links en 3 rechts naar de goten, die met kwik zijn gevuld, en van daar naar den verhitter worden geleid. Wanneer de schijf C draait en daarmede de verhitter-roerder, blijft de stroom door de draden 3 en 3 gaan. De schijf C wordt in beweging gebracht ($\pm$ 90 toeren per minuut) door den elektromotor E, welks vertikale as met behulp van een stuk gummibuis G_1, aan F is gekoppeld.

De draden 3 en 3 staan met behulp der splitsingen 4 en 4 blijvend met de potentiometerinrichting in Fig. 2 in verbinding, zoodat men het potentiaalverschil aan de uiteinden van den verhitter-roerder tijdens de proef voortdurend kan meten. Daar de weerstand van den manganinedraad bekend was (hij werd telkens vóór en na elke proef opnieuw gemeten), kende men dus tevens de hoeveelheid elektrische energie, die aan den kalorimeter werd toegevoerd.

9. Ter bepaling van den tijd, gedurende welken dit geschiedde, werd gebruik gemaakt van een „stopwatch". De $^1/_5$-sekundewijzer was een z.g. „splitting index"; drukte men op een knop, terzijde aangebracht, dan stopte één dezer wijzers, terwijl de andere bleef doorloopen. Na aflezen en noteeren van den stand, drukte men op denzelfden knop, waardoor de wijzer weer bijsprong en met den anderen verder meeliep. De „stopwatch" was gekontroleerd met een goedloopend horloge.

10. De temperatuur der olie in den bak L, zoomede die van den kalorimeter werd gemeten met behulp van twee thermometers T_2 en T_1 volgens BECKMANN, beide in $\frac{1}{100}$ graden verdeeld. T_1 (P.T.R. 52839) was een instrument, gekontroleerd door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg-Berlin, met bekende korrekties voor kaliber en graadwaarde. Bij alle proeven deden wij de temperatuur van den kalorimeter, aangewezen door T_1, stijgen van 0.900 tot ongeveer 6°.0, hetgeen korrespondeerde met een temperatuursverandering van 16°.50 tot 21°.5 C. De door ons bepaalde spec. warmten gelden dus voor de temperatuur van 19° C. ($\pm$ 2°.5). Onderzoekt men, of de genoemde temperatuurstijging der vloeistof in den kalorimeter (5°) tot een fout in het cijfer der spec. warmte kan leiden in verband met de verdamping, welke het gevolg is van de intredende verhooging der dampspanning bij het verwarmen, dan blijkt, dat zulks niet het geval is en wel ten gevolge van het geringe dampvolume en de eveneens geringe dampspanningsverandering (speciaal bij oplossingen), die hier een rol spelen.

Door voorproeven hebben wij vastgesteld, dat, indien de kalori-

meter gevuld was met water of oplossingen van kadmiumsulfaat, die ± 17 gew. proc. of minder zout bevatten, wanneer T_2 (in de olie) 0°.000 aanwees, de temperatuur van den kalorimeter gedurende onbepaalden tijd konstant bleef, als zij (op T_1 afgelezen) 0°.903 bedroeg. Ditzelfde verschil van 903 duizendsten vertoonden de beide thermometers eveneens (bij stralings-evenwicht), wanneer zij beiden een gelijk bedrag (± 5 graden) hooger stonden.

In geval de oplossingen van kadmiumsulfaat gekoncentreerder waren, moest dit verschil tengevolge der grootere roerwarmte in de dan meer viskeuze vloeistoffen een gering bedrag grooter worden genomen (voor onze meest gekoncentreerde oplossingen 0°.950). Bij elke proef werd deze waarde afzonderlijk bepaald door de temperatuur der olie zoodanig te regelen (terwijl die van den kalorimeter 0°.900 bedroeg), dat deze laatste vóór de proef gedurende een half uur konstant bleef.

Bij elke proef (tijdsduur van toevoer van elektrische energie ruim 21 minuten), hebben wij de stroomsterkte zoodanig gekozen, dat de stijging van T_1 ± 0°.235 per minuut bedroeg. Door regelen van W_3 en van de waterkraan J werd er voor gezorgd, dat de stijging der temperatuur van de olie een zooveel mogelijk gelijk bedrag in denzelfden tijd bereikte. Deze wijze van werken liet niets te wenschen. Tijdelijke afwijkingen van de evenwichtstemperatuur (waarbij dus de straling tusschen den mantel en den kalorimeter gelijk nul is) van 0°.05 waren daarbij zeldzaam. Bovendien werd er (door regelen van J) voor gezorgd, dat positieve en negatieve afwijkingen ongeveer even lang en in even groot bedrag optraden, zoodat de gemiddelde afwijking (die meestal 0°.005 bedroeg) gedurende de proef, een bedrag van 0°.01 slechts een enkele maal overschreed.

De stralingskonstante, voor eenige temperatuurverschillen bepaald, bleek 0°.0058 per minuut en per graad temperatuurverschil te bedragen.

11. Omtrent de meting van potentiaal en weerstand worde het volgende opgemerkt. [1]) (Fig. 2).

1. *Toevoer van elektrische energie aan den kalorimeter.* De stroom, geleverd door 8 akkumulatoren, in spanning geschakeld, doorloopt achtereenvolgens de wip P_2, de verwarmingsspiraal S_1 of S_2, den schuifweerstand S_4, de technische weerstandsbank W_2, den Weston-ampèremeter I en de precisiebank W_1. Door middel van een hulp-

[1]) Verg. ook voor bizonderheden Ernst Cohen en A. L. Th. Moesveld, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919) §§ 103—124.

voorschakelweerstand, die ons in staat stelde S_2 van lengte te veranderen, kan de weerstand van dezen gelijk worden gemaakt aan dien van S_1. De stroomsterkte, die wij bij de proef hebben gebezigd, was ongeveer 0.9 ampère; zij werd in verband met de gewenschte temperatuurstijging van 0°.235 per minuut (zie § 10) geregeld met behulp van W_2 en S_4. De bank W_1 blijft tijdens dit gedeelte der proef kortgesloten.

Het potentiaalverschil tusschen de einden van den verwarmingsdraad wordt gemeten met behulp van den potentiometer over de $V+$ $V-$ knoppen onder inschakeling van den multiplikator, die dit potentiaalverschil op $\frac{1}{10}$ zijner waarde reduceert. De werkakkumulator F wordt vóor en na de proef met behulp der normaalelementen N_1, N_2 en N_3 geijkt.

Ter bepaling van den weerstand van den verhittingsdraad S_1 (weerstand ongeveer 15.97 Ω) schakelt men in W_1 eenen weerstand van $\pm$ 180 Ω en vergelijkt het potentiaalverval langs S_1 (gemeten over de knoppen $V+$ $V-$, multiplikator op 1 plaatsen!) met het verval tusschen D_1 en D_2, naar verkiezing 15.9 of 16.0 Ω, gemeten over de knoppen $B+$ $B-$.

2. *Toevoer van elektrische energie aan de „omgeving".* Als stroombron diende het net der Gemeentelijke Elektrische Centrale (spanning 220 Volt). De stroom doorloopt achtereenvolgens (Fig. 2) den uitschakelaar U, den weerstand W_3, en den verwarmingsdraad S_3S_3. De Voltmeter V is in een shunt geplaatst achter den weerstand W_3.

12. Aleer wij den gang eener proef beschrijven, worde hier een en ander omtrent de gebruikte materialen, zoomede omtrent bereiding en analyse der onderzochte oplossingen meegedeeld. Eerstgenoemde waren water en $CdSO_4$, en in verband met eene voorstudie omtrent de bruikbaarheid der methode, KCl.

a. Chloorkalium. Een preparaat van Kahlbaum werd na eenmaal te zijn omgekristalliseerd na scherpe droging bij 150° zonder meer in gebruik genomen.

b. Kadmiumsulfaat. Ook hier hebben wij een preparaat van Kahlbaum gebruikt, welks zuiverheid door direkte oplosbaarheidsbepaling bij 30°.00 C., zoomede door bepaling van het spec. vol. der verzadigde oplossing bij die temperatuur was gekontroleerd. Gevonden werd door indampen en tot konstant gewicht drogen op een ringbrander van ruim 13 gr. der verzadigde oplossing (spec. vol. 0.61820) 43.56^7. Een in triplo uitgevoerde bepaling van het spec. volume der verzadigde oplossing leverde de waarde 0.61823, 0.61817 en 0.61820. Uit de door ons bepaalde kromme, die het spec. volume bij 30°.00 C.

met de koncentratie der oplossing verbindt (zie blz. 894), vindt men voor de koncentratie 43.56². Berekenen wij met behulp der door VON STEINWEHR[1]) afgeleide vergelijking, die de oplosbaarheid van kadmiumsulfaat als funktie van de temperatuur in het interval 0°—25° voorstelt, de waarde voor 30°.00 C., dan vindt men 43.57⁶.

De oplossingen van KCl werden door inweging bereid. Daar wij onze metingen over de spec. warmte daarvan met die van W. R. en C. E. BOUSFIELD[2]) wilden vergelijken, hebben wij als koncentraties 7.150 en 20.188 gew. proc. (gr. KCl per 100 gr. oplossing) gekozen.

De gebruikte balans (BECKER's Sons, Rotterdam) had eene gevoeligheid van 0.01 gr. bij de hier voorkomende belastingen. De gewichten waren gedeeltelijk vergeleken met die, welke bij de wegingen op de balans van BUNGE[3]) werden gebruikt. Zij waren verder onderling gejusteerd. Alle wegingen werden op het luchtledig herleid.

Bij de bereiding der oplossingen van kadmiumsulfaat hebben wij als punt van uitgang een sterk oververzadigde oplossing van dit zout gekozen, die was bereid door indampen in vakuo bij kamertemperatuur. Zij werd telkens met berekende hoeveelheden water verdund, terwijl daarop de nauwkeurige koncentratiebepaling volgde door vaststelling van het spec. volume der ontstane oplossing. De bepaling werd onmiddellijk na elke kalorische proef uitgevoerd. De spec. volumina hebben wij bij 30°.00 C. bepaald met behulp van den pyknometer, vroeger beschreven[3]). Ter vaststelling van de koncentratie dier oplossingen hebben wij ten grondslag gekozen eene vergelijking, die het verband tusschen het spec. volume en de koncentratie van $CdSO_4$-oplossingen bij 30°.00 C. weergeeft en welke wij door voorafgaande bepalingen van het spec. vol. van oplossingen van *bekende* koncentratie bij die temperatuur hadden vastgelegd.

Hierbij werden bekende hoeveelheden vooraf ontwaterd kadmiumsulfaat, die op een ringbrander volgens EULER[4]) tot konstant gewicht werden verhit, terwijl een stroom droog SO_3 werd overgeleid[5]), in een dilatometer in water opgelost, terwijl daarna volgens de wijze vroeger door ons beschreven[6]), het spec. vol. der ontstane oplossing werd gemeten.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 229 (1914), speciaal pag. 247.

[2]) Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) 218, 119 (1919).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 93, 385 (1919); zie aldaar § 69. Alle fijnere wegingen (op $\frac{1}{10}$ mgr) op het ledig herleid, hebben wij uitgevoerd op een balans van BUNGE (Hamburg) met spiegelaflezing. De gewichten waren gekontroleerd volgens de bekende methode van F. KOHLRAUSCH.

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 25, 146 (1900).

[5]) PERDUE en HULETT, Journ. phys. Chem. 15, 155 (1911).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie 93, 385 (1919). Speciaal § 71.

De bedoelde vergelijking, die het spec. vol. van $CdSO_4$-oplossingen bij 30°.00 C. als funktie van de koncentratie voorstelt, is de volgende:

$$V_x = 1.00435 - 0.957149\,x + 0.162284\,x^2 \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waarin V_x het spec. vol. bij 30°.00 C. bij eene koncentratie x (gew. proc. van de oplossing, som = 1.0000) voorstelt.

In Tabel 1 zijn naast de waarden der koncentraties die van de gevonden en volgens vergelijking (1) berekende van het spec. vol. opgenomen, benevens de verschillen daartusschen ($\times 10^5$). Daar de bepalingen met den pyknometer reproduceerbaar waren tot op enkele eenheden in de vijfde decimaal, blijkt, dat de nauwkeurigheid der berekende koncentraties, ook in verband met de geringe afwijkingen in de 4de kolom op één honderdste procent mag worden gesteld, hetgeen, zooals later zal blijken, korrespondeert met een nauwkeurigheid van 1 à 2 eenheden in de 4de decimaal bij de spec. warmten der oplossingen.

TABEL 1.
Bepaling van het specifiek volume van oplossingen van $CdSO_4$ in water bij 30°.00 C.

Konc. [1]) gew. $^0/_0$ Som = 100.00	Specifiek volume.		Berekend — Gevonden $\times 10^5$.
	Gevonden.	Berekend.	
7.986^5	0.92888	0.92894	6
8 619	0.92298	0.92305	7
15.336	0.86148	0.81638	—10
16.389	0.85198	0.85185	—13
23.140	0.79152	0.79155	3
27.605	0.75249	0.75249	0
28.323	0.74627	0.74627	0
32.029	0.71433	0.71443	10
37.692	0.66653	0.66664	11
42.063	0.63057	0.63045	—12
43.564	0.61820	0.61818	— 2

[1]) Men lette er op, dat in deze tabel som = 100.00 is genomen, in onze vergelijking daarentegen = 1.0000.

Bepaling der Waterwaarde van den Kalorimeter enz.

13. Den kalorimeter vulden wij met 800 gr. water (gered. op het ledig) en voerden zoowel aan dezen als aan de omgeving elektrische

energie toe, geheel op de wijze als in § 11 is beschreven. Bij de berekening der waterwaarde hebben wij ten grondslag genomen het gemiddelde van de waarden voor de middelbare spec. warmte van water in het temperatuur-interval 16.5—21.5 C., zooals die door DIETERICI [1]), LÜDIN [2]), H. T. BARNES [3]), JANKE [4]) en W. R. en W. E. BOUSFIELD [5]) zijn gevonden, n.l. **0.9992**.

In vijf bepalingen [6]) werd voor de waterwaarde gevonden: 36.24; 36.84; 36.96; 36.61; 36.56. Gemiddeld **36.70**.

GANG EENER PROEF EN WIJZE VAN BEREKENING.

14. Aan de hand van bepaling no. 33 (duplikaatbepaling oplossing *G*, koncentratie ± 17.5 % $CdSO_4$) moge hier de gang eener proef en hare wijze van berekening worden toegelicht

Nadat de kalorimeter met 950.32 gr. (op vakuo berekend) der genoemde oplossing was gevuld (vol. ± 800 cc.), brachten wij dezen, na ons tevoren vergewist te hebben, dat de temperatuur der oplossing iets lager was dan 16°.5 C., in den luchtmantel, plaatsten den verhitter-roerder *N*, het deksel D_1, zoomede T_1 op hunne plaats en schroefden het deksel dicht.

De verhitter-roerder wordt iets omhoog gelicht en met behulp van G_1 aan de as van den elektromotor gekoppeld. Daarna worden de elektrische kontakten bij 3 en 4 ingeschakeld en de motor *E* in gang gebracht. Men vult thans den bak *L* met olie en brengt den roerder *S* in gang, waarna het geheel met D_2 D_2 wordt afgedekt en T_2 op zijn plaats wordt gebracht.

Thans voert men zoolang elektrische energie aan de olie zoowel (sluiten van *U* in Fig. 2) als aan de oplossing (omleggen der wip P_2, Fig. 2) toe, totdat T_2 0°.00 aanwijst, T_1 0°.900.

Men houdt, door regelen van de waterkraan *I*, de temperatuur van T_2 binnen enkele honderdsten graden op dezelfde temperatuur, hetgeen, dank zij de voortreffelijke isolatie van onzen toestel, zònder eenige moeite gelukt. (Zie Tabel 2, 10ᵘ.00 — 10ᵘ.21).

Gedurende al deze bewerkingen heeft men den stroom der 8 akkumulatoren konstant gemaakt door hem door den hulpweerstand S_2 te leiden, die gelijk is aan S_1. S_2 bevindt zich in een met olie gevuld bekerglas. Na één uur bleek de stroomsterkte volkomen konstant te zijn, hetgeen uit de waarneming van den WESTON-ampèremeter *I* bleek.

Nadat aldus was vastgesteld, dat de kalorimeter zich in temperatuurevenwicht bevond met zijne omgeving, schakelde men door sluiten van *U* (Fig. 2) den verwarmingsstroom der „omgeving" in op een volle minuut (10ᵘ.21), dien van den kalorimeter ongeveer 47 sekunden later (hier 47.6 sek.) door het omleggen van P_2. De tijden werden met behulp van den „splitting index" (zie § 9) vastgesteld.

---

1) DRUDES Annalen (4) **16**, 593 (1905).

2) Mitt. naturw. Ges. Winterthur, Heft 2.

3) Phil. Trans. Roy. Soc. London A **199**, 149 (1902).

4) Dissertatie ROSTOCK 1910.

5) Phil. Trans. Roy. Soc. London A **211**, 199 (1911).

6) De eerste bepaling, van oriënteerenden aard, werd in het gemiddelde met geringer gewicht opgenomen.

Uit voorproeven was namelijk gebleken, dat dit tijdsverschil noodzakelijk was ten einde tijdens de proef gelijkheid van temperatuur van „omgeving" en oplossing zooveel mogelijk te handhaven.

De thermometers T_1 en T_2 worden nu om de beurt afgelezen en wel T_2 op de volle, T_1 op de halve minuut. Een der beide waarnemers geeft die tijden aan met behulp van een horloge, dat op de sekunde gelijk loopt met de stopwatch. Diezelfde waarnemer meet tijdens het verwarmen van den kalorimeter het potentiaalverschil tusschen de punten 3 en 3, nadat hij vóór dien tijd, zoomede onmiddellijk na afloop daarvan, den werkakkumulator met de Weston-elementen en het Clark-element heeft geijkt.

De andere waarnemer, die T_2 en T_1 afleest, zorgt er voor, door regeling van de kraan J, dat er tijdens de proef tusschen de aflezingen van T_2 en T_1 een verschil van 1°.020 met zoo gering mogelijk schommelingen blijft bestaan. De beteekenis van deze waarde 1°.020 is de volgende: Bij het begin der proef is het verschil in stand van T_2 en T_1 0°.903 (zie § 10). Hierbij moet worden opgeteld de stijging, die gedurende het tijdsverschil van een halve minuut, dat tusschen de beide aflezingen ligt, intreedt en die $\frac{1}{2} \times 0°.235$ bedraagt (zie § 10). Onze bedoeling was, de oplossing een temperatuurstijging van ongeveer 5°.1 te doen ondergaan, zoodat de temperaturen bij het einde der proef op $T_2 = 5°.10$, op $T_1 = 6°.00$ zouden moeten zijn. Uit voorproeven was gebleken, dat dit ten naastebij kon worden bereikt door de verwarmingsstroomen uit te schakelen, zoodra $T_2 = 4°.860$ en $T_1 = 5°.960$ was geworden. Waren die temperaturen bereikt, dan werd U uitgeschakeld, resp. de wip P_2 omgelegd. Hierbij noteerde men den tijd. Hierop volgden, bij konstant gehouden T_2, gedurende 10 minuten een aantal waarnemingen van T_1.

Ten einde voor de nu volgende weerstandsbepaling van den verhitter-roerder de stroomsterkte der akkumulatoren, die thans sterk moet worden gereduceerd, konstant te doen worden, heeft men reeds direkt na het eindigen van het verwarmen van den kalorimeter de precisiebank W_1 ingeschakeld (waarin $\pm$ 180 Ω worden gebracht). Is deze stroom voldoende konstant geworden, dan volgt de meting van den weerstand van S_1 door vergelijking van het potentiaalverschil langs dezen draad en dat tusschen D_1 en D_2 in Fig. 2 (15.9 resp. 16.0 Ω).

Men neemt nu, na verwijdering van het deksel D_2D_2 (Fig. 1) enz., den kalorimeter uit den mantel, bepaalt het spec. vol. der oplossing en koelt de olie tot beneden 16° om haar voor het gebruik bij een nieuwe proef gereed te maken.

Tabel 2 bevat de cijfers, bij eene bepaling verkregen.

15. Bij deze Tabel merken wij het volgende op: Het teeken ↗ duidt aan, dat de verwarming der „omgeving" resp. van den kalorimeter wordt ingeschakeld, ↙, dat zij wordt afgebroken.

Daar de normaalelementen zich in een thermostaat van 25°.0 C. bevonden, is aan de berekening der elektrische energie de E. K. van het Weston-element 1.0181 Volt bij die temperatuur ten grondslag gelegd.

Is de aflezing op den potentiometer voor het normaalelement 102.93, die voor den verwarmingsstroom van den kalorimeter 149.38^5, dan is de spanning van dien stroom $\frac{149.38^5}{102.93} \times 9.997^5 \times 1.0181 =$ $= 14.772$ Volt. De faktor 9.997^5 heeft betrekking op het gebruik

TABEL 2.

Duplikaatbepaling oplossing G (N^0. 33). 17.5 gew. $^0/_0$ $CdSO_4$. In den kalorimeter 950.32 gr. oplossing (in vakuo).

Tijd.	Temperatuur „omgeving".		Temperatuur kalorimeter.		Aflezing potentiometer.	Tijd.	Temperatuur „omgeving".		Temperatuur kalorimeter.		Aflezing potentiometer.
10 u. 00 m.	— 0.005	+30 s	0.900^5		Clark 143.56	10 u. 38 m.	3.865		4.875		
12	+ 0.005	„	0.900^5		Weston 1 102.92	39	4.110		5.115		149.39
18	+ 0.000		0.900^5		Weston 2 102.93	40	4.355		5.360		
20	— 0.005		0.900^5			41	4.585	↘	5.600		149.39
21	0.000 (t_1)	0 s	0.900^5 (T_1)	47.6s		42	4.820	10 s	5.840	↘	
22	0.055 (t_2)	↗	1.015 (T_2)	↗		43	5.020		6.022^5	2.2 s	
23	0.250 (t_3)		1.255 (T_3)		149.38	44	5.080		6.022^5		
24	0.490		1.495			45	5.100		6.022		Clark 143.58^5
25	0.760		1.740		149.38	46	5.125 (t_{26})		6.022 (T_{26})		Weston 1 102.93^5
26	1.005		1.980			47	5.120		6.022		Weston 2 102.93^5
27	1.215		2.220		149.38	48	5.105		6.022		
28	1.430		2.465			49	5.110		6.022		
29	1.660		2.705		149.38^5	50	5.125		6.022		
30	1.910		2.950								
31	2.155		3.190		149.38^5	55	5.120		6.022		
32	2.395		3.430								
33	2.645		3.670		149.39						
34	2.890		3.910								
35	3.135		4.150		149.39						
36	3.375		4.390								
37	3.615		4.635		149.39						

van den multiplikator, die in de potentiometerinrichting aanwezig is[1]).

16. De berekening der spec. warmte geschiedde als volgt: In de eerste plaats worde opgemerkt, dat een voorgang of nagang niet bestaat. Ter bepaling van de nog resteerende straling gedurende de eigenlijke proef moeten wij opmaken het werkelijk bestaande temperatuurverschil tusschen den kalorimeter en zijne omgeving gedurende elke minuut en deze verschillen sommeeren over den tijdsduur der proef. Noemen wij de temperaturen, aangewezen door T_2, te beginnen met het oogenblik, waarop de verwarming van de olie begint, $t_1, t_2 t_3 \ldots t_n$ en de op T_1 waargenomen temperaturen, telkens $\frac{1}{2}$ minuut later, $T_1, T_2, T_3 \ldots T_n$, dan is de gemiddelde temperatuur der „omgeving" gedurende elke minuut

$$\tfrac{1}{2}(t_1+t_2),\ \tfrac{1}{2}(t_2+t_3),\ \tfrac{1}{2}(t_3+t_4)\ldots\ \tfrac{1}{2}(t_{n-1}+t_n).$$

Aangezien de temperatuurstijging *in* den kalorimeter volkomen regelmatig is, worden diens gemiddelde temperaturen, geldende voor dezelfde minuut, gegeven door $T_1 . T_2, T_3 \ldots T_{n-1}$. Het werkelijk bestaande temperatuurverschil tusschen den kalorimeter en zijne omgeving gedurende elke minuut is dus

$$\tfrac{1}{2}(t_1+t_2)-T_1;\ \tfrac{1}{2}(t_2+t_3)-T_2;\ldots\ \tfrac{1}{2}(t_{n-1}+t_n)-T_{n-1}.$$

Sommeert men deze verschillen over den geheelen duur der proef, dan vindt men

$$\tfrac{1}{2}(t_1+t_n)+\Sigma_2^{n-1}\,t-\Sigma_1^{n-1}\,T \quad \ldots\ldots\ldots \quad (a)$$

Daar het verschil tusschen de aanwijzingen van T_2 en T_1 op 0°.903 was vastgesteld, moet dit verschil met $(n-1)$ 0.903 worden verminderd.

In ons geval vinden wij voor de uitdrukking (a):

$$73.605-(96.978-23.478)=0.105.$$

Daar de proef 26 min. heeft geduurd, bedraagt dus de gemiddelde afwijking tusschen T_2 en T_1 0°.004. Dit bedrag is de „omgeving" dus te hoog in temperatuur geweest. Aangezien 1 graad temperatuurverschil gedurende 1 min. een temperatuursverandering van den kalorimeter ten gevolge van straling van 0°.00580 doet intreden, korrespondeert het hier optredende verschil van 0°.004 per minuut gedurende 26 min. (0°.105 gedurende 1 min.) met 0°.0005. Daar de „omgeving" gemiddeld te hoog in temperatuur is geweest, er dus warmte is toegestroomd aan den kalorimeter, moet dit bedrag van de totale stijging worden afgetrokken. Die stijging is dus (6.022 — 0.9005 + 0.0035 — 0.0005) 1.0055 = 5°.1525.

Hierin is 0°.0035 de kaliberkorrektie voor den thermometer T_1 in het gebruikte interval der schaal (dit was bij alle proeven hetzelfde), terwijl 1.0055 de graadwaarde van dezen thermometer bij de temperatuur der proef voorstelt.

17. *Berekening der hoeveelheid toegevoerde elektrische energie.* Deze wordt gegeven door:

$$Q=\frac{E^2}{W}\,t\times 0.2389 \text{ gramkalorieën},$$

waarin E het potentiaalverschil in Volts tusschen de uiteinden van den verhitterroerder, W diens weerstand in Ω en t den tijd in sekunden voorstelt. In onze proef bedroeg:

$$E=14.772 \text{ Volt};\ W=15.972\,\Omega;\ t=1274.6 \text{ sekunden}.$$

Hieruit volgt voor

$$Q=4160.2 \text{ gramkalorieën}.$$

[1]) Zie Ernst Cohen en A. L. Th. Moesveld, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919), speciaal §§ 103—105.

Per 1 graad temperatuurstijging wordt

$$q = \frac{4160.2}{5.1525} = 807.40 \text{ gramkalorieën.}$$

Daar de waterwaarde van den kalorimeter enz. 36.70 gramkalorieën bedraagt (zie § 13), zijn ter verwarming van 950.32 gr.-oplossing 807.40—36.70 = 770.70 gramkalorieën verbruikt. Hieruit volgt voor hare spec. warmte bij 19° C. (± 2°.5)

0.8110.

De koncentratie dezer oplossing (spec. vol. bij 30°.00 C. = 0.84166) bleek 17.52 % te bedragen.

18. Alvorens de resultaten te vermelden, die met kadmiumsulfaat-oplossingen van verschillende koncentratie werden verkregen, geven wij hier de uitkomsten van eenige metingen, die ter beproeving onzer methode met KCl-oplossingen werden uitgevoerd. Wij hebben dit zout gekozen omdat W. R. en C. E. Bousfield korten tijd geleden diezelfde oplossingen met behulp van eene nauwkeurige methode naar deze richting hebben onderzocht. De koncentraties, die wij hebben gebruikt, waren 7.15 en 20.188 gew. %. (Som = 100). De oplossingen waren door inwegen bereid; hare koncentratie hebben wij gekontroleerd door meting van het spec. gewicht De resultaten, (Tabel 3) die men ook in Tabel 4 terugvindt, zijn de volgende:

TABEL 3.

Spec. warmte van oplossingen van KCl.

N°. uit Tabel 4.	Konc. in gew. %.	Spec. gew. bij 30°.00 C.	Spec.warmte bij 19° C.	Spec. gew. bij 30°.00 C. (Bousfield)	Spec.warmte bij 19° C. (Bousfield)	Spec.warmte bij 18° C. J. Thomsen.
4	7.150	1.04119	0.9073	1.04110	0.9089	
5	7.150	1.04114	0.9082	1.04110	0.9065	0.908
6	7.150	1.04114	0.9076	—		
16	20.188	1.12998	0.7685	1.13005	0.7714	
17	20.188	1.12998	0.7684	1.13005	0.7716	0.772
18	20.188	1.12998	0.7688	—		

De overeenstemming tusschen onze cijfers en die van Bousfield is dus alleszins bevredigend.

19. Verder worde er op gewezen, dat in de literatuur ook waarnemingen van Julius Thomsen [1]) voorkomen, die wij met de onze

[1]) Systematische Durchführung thermochemischer Untersuchungen. Stuttgart 1906, blz. 112. De metingen van Thomsen stemmen bizonder goed overeen met die van Marignac, Ann. de chim. et de phys. (5) 8, 410 (1876).

TABEL 4.

N⁰.	Oplossing.	Koncentratie gew. % som = 100.	Spec. vol. bij 30°.00 C.	Gemiddelde afwijking v/d „omgeving" in C°.	Korrektie voor straling in C°.	Weerstand in Ω.	Stroomsterkte (berekend) in amp.	Spec. warmte bij 19° C.	Spec. warmte bij 19° C. gemiddeld.
1	H_2O	0	1.00435	0.076	0.010⁵	15.960	0.9344	36.24 (waterwaarde)	36.90 waterwaarde.
2	»	0	»	0.010	0.001⁵	15.960	0.9326	36.84 »	
3	»	0	»	0.040	0.005⁵	15.960	0.9305	36.96 »	
4	KCl (I)	7.15	0.96044	0.020	0.003	15.961	0.8886	0.9073	0.9077
5	»	7.15	0.96044	0.020	0.003	15.962⁵	0.8879	0.9082	
6	»	7.15	0.96044	0.003	0.000⁵	15.961⁵	0.8860	0.9076	
7	$CdSO_4$ (I)	7.55	0.93304	0.010	0.001⁵	15.961	0.9267	0.9123	0.9120
8	»	7.55	0.93300	0.015	0.002⁵	15.962	0.9265	0.9117	
9	$CdSO_4$ (K)	5.67	0.95058	0.005	0.000⁵	15.964	0.9300	0.9342	0.9339
10	»	5.67	0.95060	0.001	0.000	15.964	0.9307	0.9337	
11	$CdSO_4$ (L)	3.79	0.96832	0.015	0.002	15.963	0.9311	0.9527	0.9544
12	»	3.79⁵	0.96825	0.005	0.000⁵	15.964	0.9302	0.9547	
13	»	3.79	0.96825	0.001	0.000	15.965	0.9302	0.9541	
14	$CdSO_4$ (M)	1.89	0.98624	— 0.005	— 0.000⁵	15.965	0.9301	0.9766	0.9763
15	»	1.89	0.98624	— 0.007	— 0.001	15.965	0.9319	0.9760	
16	KCl (II)	20.188	0.88498	0.000	0.000	15.966	0.8845	0.7685	0.7686
17	»	20.188	0.88498	0.010	— 0.001⁵	15.966	0.8843	0.7684	
18	»	20.188	0.88498	0.007	— 0.001	15.967	0.8842	0.7688	

N⁰.	Oplossing.	Koncentratie gew. % som = 100.	Spec. vol. bij 30°.00 C.	afwijking v/d „omgeving" in C°.	Korrektie voor straling in C°.	Weerstand in Ω.	Stroom-sterkte (berekend) in amp.	Spec. warmte bij 19° C.	Spec. warmte bij 19° C. gemiddeld.
19	$CdSO_4$ (A)	44.62	0.60961	— 0.008	— 0.001	15.968	0.9273	0.5725	**0.5725**
20	»	44.63	0.60953	— 0.004	— 0.000^5	15.968	0.9045	0.5725	
21	»	44.62^5	0.60957	— 0.014	— 0.002	15.968	0.9045	0.5724	
22	$CdSO_4$ (B)	43.30^5	0.62031	0.000	0.000	15.968	0.9045	0.5832	**0.5833**
23	»	43.30^5	0.62030	0.004	0.000^5	15.968	0.9045	0.5833	
24	$CdSO_4$ (C)	37.54	0.66794	0.000	0.000	15.968	0.8999	0.6317	**0.6317**
25	»	37.54	0.66794	0.000	0.000	15.969	0.8999	0.6316	
26	$CdSO_4$ (D)	32.49^5	0.71038	0.000	0.000	15.970	0.9022	0.6742	**0.6744**
27	»	32.48	0.71028	0.000	0.000	15.971	0.9022	0.6745	
28	$CdSO_4$ (E)	27.51^5	0.75330	0.000	0.000	15.971	0.9057	0.7189	**0.7188**
29	»	27.52	0.75325	— 0.006	— 0.001	15.971	0.9058	0.7188	
30	$CdSO_4$ (F)	22.51	0.79715	0.005	0.000^5	15.971	0.9170	0.7639	**0.7637**
31	»	22.52	0.79706	0.000	0.000	15.972	0.9208	0.7636	
32	$CdSO_4$ (G)	17.51	0.84172	0.007	0.001	15.972	0.9245	0.8113	**0.8112**
33	»	17.52	0.84166	— 0.004	— 0.000^5	15.972	0.9249	0.8110	
34	H_2O	—	1.00435	— 0.007	— 0.001	15.972	0.9292	36.61 (waterwaarde)	**36.58** waterwaarde
35	»	—	1.00435	— 0.016	— 0.002^5	15.972	0.9291	36.56 » [1])	
36	$CdSO_4$ (H)	12.52	0.88708	— 0.004	— 0.000^5	15.973	0.9245	0.8614	**0.8612**
37	»	12.53	0.88704	0.000	0.000	15.973	0.9242	0.8611	
38	$CdSO_4$ (I)	7.52	0.93328	0.003	0.000^5	15.973	0.9256	0.9117 [2])	

[1]) Deze bepalingen werden na afloop der bovenvermelde uitgevoerd, ten einde de waterwaarde nog eens te kontroleeren.

[2]) Deze bepaling werd aan het eind onzer metingen met eene nieuw bereide oplossing uitgevoerd, ten einde de aansluiting aan de vr oegere metingen (zie onder N⁰. 7) te kontroleeren.

kunnen vergelijken. Berekent men n.l. met behulp der methode der kleinste quadraten uit THOMSEN's waarnemingen de afhankelijkheid der spec. warmte van KCl-oplossingen bij 18° C. van de koncentratie, dan vindt men de waarden, in de laatste kolom in Tabel 3 vermeld.

20. Met behulp der methode der kleinste quadraten werd getracht eene quadratische vergelijking op te stellen, die de spec. warmte der oplossingen van kadmiumsulfaat als funktie van de koncentratie weergeeft. Daarbij werden voor de berekening gebruikt de gemiddelden der spec. warmten zooals zij voor oplossingen van ten naaste bij dezelfde koncentratie (opl. *A*, *B*, *C*, enz.) waren gevonden. De quadratische vergelijking krijgt den vorm:

$$w_x = 0.9992 - 1.14437\,x + 0.42990\,x^2.$$

Gelijk Tabel 5 doet zien, levert deze vergelijking voor w_x waarden, die eene systematische afwijking vertoonen, hetgeen ons aanleiding heeft gegeven naar eene betere interpolatieformule te zoeken.

Dat de vergelijking, door MATHIAS [1]) gegeven, welke eveneens slechts twee konstanten bevat, niet voldoet, bleek aanstonds uit de daartoe uitgevoerde berekening.

Op zeer bevredigende wijze daarentegen, gelijk uit Tabel 5, kolom 8 kan blijken, stelt eene derdemachtsvergelijking de bedoelde betrekking voor, die eveneens uit onze cijfers met behulp der methode der kleinste quadraten werd afgeleid. Zij luidt:

$$w_x = 0.9992 - 1.2022\,x + 0.839206\,x^2 - 0.647905\,x^3.$$

Zoowel hier als in de voorgaande vergelijking voor w_x stelt x voor de koncentratie in gewichtsprocenten, som $= 1.0000$. (Zie Tabel 5 volgende pagina).

21. In het voorbijgaan moge nog worden opgemerkt, dat wij hebben getracht een eenvondiger vergelijking op te stellen, waarbij het verband tusschen waterwaarde per *volume-eenheid* (berekend als verhouding van de spec. warmte en het spec. vol. der oplossingen, beide bij 19° C. bepaald) en koncentratie in het oog werd gevat. Wel is waar, blijkt de verandering der spec. warmte per volume-eenheid zelfs bij groote koncentratieveranderingen slechts gering te zijn, een *eenvoudige* betrekking vindt men echter langs dezen weg niet.

22. Ons onderzoek over de spec. warmte van kadmiumsulfaat-

---

1) Journ. de Physique (2) 8, 204 (1889).

TABEL 5.

Koncentratie.				Spec.warmte ber. uit 2de m. verg.	Berekend — Gevonden × 10^3.	Spec.warmte ber. uit 3de m. verg.	Berekend — Gevonden × 10^3.	Spec. vol. bij 19°. C.	Waterwaarde per c.c. oplossing bij 19° C.
Gew. % oplossing Som = 100.	Mol. % oplossing Som = 100.	1 mol. $CdSO_4$ op n. mol. H_2O.	Spec.warmte						
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
0	0	∞	0.9992	(0.9992)	(0.0)	(0.9992)	(0.0)	1.00157	0.9976
1.89	0.1663	600.66	0.9763	0.9777	+ 1.4	0.9768	+ 0.5	0.98341	0.9928
3.79	0.3393	293.74	0.9544	0.9564	+ 2.0	0.9548	+ 0.4	0.96541	0.9886
5.67	0.5168	192.51	0.9339	0.9357	+ 1.8	0.9336	— 0.3	0.94768	0.9855
7.55	0.7008	141.69	0.9120	0.9146	+ 2.8	0.9129	+ 0.9	0.93007	0.9805
12.53	1.2224	80.78	0.8612	0.8626	+ 1.4	0.8605	— 0.7	0.88405	0.9742
17.51	1.8014	54.51	0.8112	0.8120	+ 0.8	0.8109	— 0.3	0.83873	0.9672
22.52	2.450	39.81	0.7637	0.7633	— 0.4	0.7636	— 0.1	0.79412	0.9617
27.52	3.177	30.47⁵	0.7188	0.7169	— 1.9	0.7184	— 0.4	0.75043	0.9579
32.49	3.993	24.04⁵	0.6744	0.6728	— 1.6	0.6750	+ 0.6	0.70770	0.9530
37.54	4.938	19.25	0.6317	0.6302	— 1.5	0.6319	+ 0.2	0.66553	0.9492
43.30	6.191	15.15	0.5833	0.5843	+ 1.0	0.5834	+ 0.1	0.61820	0.9435
44.63	6.512	14.35⁵	0.5725	0.5741	+ 1.6	0.5722	— 0.3	0.60751	0.9424

oplossingen van verschillende koncentratie leert bovendien, dat de door THOMSEN en BERTHELOT en in navolging van hen door schier alle onderzoekers gebruikte methode ter berekening van spec. warmten van oplossingen niet mag worden toegepast, wanneer het het berekenen van *nauwkeurige* thermochemische metingen geldt. Die methode bestaat daarin, dat als *waterwaarde* der oplossing die van het daarin aanwezige water in rekening wordt gebracht. De aldus gevonden spec. warmten van oplossingen kunnen, zelfs bij *verdunde* oplossingen, niet onbelangrijke verschillen van de juiste, direkt bepaalde, vertoonen, gelijk Tabel 6 doet zien.

TABEL 6.
Spec. warmten van $CdSO_4$-oplossingen bij 19° C.

Konc. in gew. %. Som = 100.	Berekend volgens BERTHELOT-THOMSEN.	Direkte bepaling.	Verschil in ‰.
1.89	0.9811	0.9763	— 5
3.79	0.9621	0.9544	— 8
5.67	0.9433	0.9339	— 10
7.55	0.9245	0.9120	— 13
12.53	0.8747	0.8612	— 15
17.51	0.8249	0.8112	— 17
22.52	0.7748	0.7637	— 14
27.52	0.7248	0.7188	— 9
32.49	0.6751	0.6744	— 1
37.54	0.6246	0.6317	+ 11
43.30	0.5670	0.5833	+ 28
44.63	0.5537	0.5725	+ 36

23. Terwijl wij later, wanneer wij van de hier bepaalde spec. warmten der onderzochte kadmiumsulfaat-oplossingen zullen gebruik maken, nader op een en ander zullen terugkomen, worde er hier slechts op gewezen, dat deze waarden zeer belangrijk afwijken van die, welke H. B. HOLSBOER [1]) voor dezelfde oplossingen heeft vastgesteld. Op de bezwaren tegen de door hem gevolgde, betrekkelijk ruwe, methode, hopen wij dan tevens terug te komen.

[1]) Zeitschr. f physik. Chemie **39**, 691 (1902).

SAMENVATTING.

1. Er werd een elektrische, adiabatische kalorimeter beschreven; het gebruik daarvan tot het bepalen van spec. warmten van elektrolyt-oplossingen werd toegelicht.

2. De spec. warmte van kadmiumsulfaat-oplossingen in het koncentratie-interval 1.89—44.6 gew. proc. werd met behulp van dien kalorimeter bepaald (Temp. 19° C.) met eene nauwkeurigheid van 0.5 °/₀₀.

Utrecht, Februari 1920. VAN 'T HOFF-*Laboratorium*.

Natuurkunde. — De Heer P. EHRENFEST biedt, mede namens den Heer V. TRKAL, een mededeeling aan over: „*Afleiding van het dissociatie-evenwicht uit de theorie der quanta en een daarop gebaseerde berekening van de chemische constanten.*"

Inleiding.

Het theorema van NERNST, de theorie van de soortelijke warmte van vaste lichamen, de theorie van de dampspanning en van het dissociatie-evenwicht vinden hun gemeenschappelijken oorsprong in de algemeene grondbeginselen van de statistische mechanica en in de hypothese der quanta. O. STERN [1]) en H. TETRODE [2]) hebben laten zien, hoe men uit het theorema van NERNST met behulp van de formule van EINSTEIN voor de soortelijke warmte van vaste lichamen en een (uit de kinetische gastheorie afgeleide) formule voor de dampspanning voor hooge temperaturen de chemische constanten (en met behulp daarvan het dissociatie-evenwicht) kan berekenen. Niettegenstaande de groote voordeelen van deze methode blijft men toch de behoefte sterk gevoelen, om de chemische constanten en het dissociatie-evenwicht meer direct te berekenen, door het warme gas alleen te beschouwen, zonder gebruik te maken van een kringproces, dat van de condensatie, van de afkoeling der kristallen tot aan het absolute nulpunt, vun de chemische omzetting bij $T=0$, van de verwarming der nieuw gevormde kristallen, en van de verdamping bij hooge temperatuur gebruik maakt.

Uit deze behoefte kan het feit worden verklaard, dat men ook na het verschijnen van de verhandeling van O. STERN (1913) er steeds naar heeft gestreefd, de vroegere methoden ter berekening van de chemische constanten, die door O. SACKUR [3]) (1911—1913) en H. TETRODE [4]) (1912) gegeven zijn, te verbeteren: men beschouwt hierbij een gas bestaande uit N gelijke moleculen in een volume V bij de temperatuur T, en berekent statistisch met behulp van de één of andere formuleering van de hypothese der quanta de „thermo-

---

1) Phys. Ztschr. **14** (1913), p. 629.

2) Verslag Kon. Ak. v. Wetensch., Amsterdam **23** (II), (1915), p. 1110. Proceedings Amsterdam **17** (1915), p. 1167. [Bij ons „verhandeling II"].

3) Ann. d. Phys. **36** (1911), p. 958; **40** (1913), p. 67; Nernst-Festschrift (1912), p. 405.

4) Ann. d. Phys. **38** (1912), p. 434. [Bij ons „verhandeling I"]

dynamische waarschijnlijkheid W" en men beweert dan door vergelijking van $r \log W$ met de thermodynamische entropie van het gas de constante, die in de uitdrukking voor de entropie onbepaald blijft, éénduidig te kunnen bepalen.

Het is niet aan het toeval te wijten, dat daarbij steeds weer hetzelfde punt onopgehelderd blijft[1]: Namelijk, hoe het mogelijk is, om in de „thermodynamische waarschijnlijkheid W" een factor N^{-N} (Sackur) of $\frac{1}{N!}$ (Tetrode, I) te dringen om aan een bruikbare waarde voor de entropie te komen.

Een werkelijk duidelijke bepaling van de afhankelijkheid van N is juist slechts daardoor te verkrijgen, dat men N door een omkeerbaar proces verandert, en dan het waarschijnlijkheidsquotient met het overeenkomstige entropieverschil vergelijkt.

Wil men geen gebruik maken van condensatie en verdamping (Stern en Tetrode II), maar alleen met gassen werken, dan zal men dus een *gasmengsel* moeten beschouwen en *de aantallen moleculen* $N_1, N_2, \ldots, N_j$ *van de verschillende gassen door dissociatie laten veranderen.*

Herinnert men zich het eigenlijke doel, dat men bij de berekening van de chemische constanten nastreeft: de berekening van het dissociatie-evenwicht; dan komt men ten slotte tot de volgende formuleering van het probleem: Beschouw X, Y, Z atomen van verschillende elementen, besloten in een volume V en voorzien van de energie E. Zij kunnen zich nog op zeer veel verschillende manieren tot moleculen van verschillende soorten associeeren.

Bepaal met behulp van de theorie der quanta onmiddellijk, welke van de verschillende dissociatie-toestanden relatief de grootste waarschijnlijkheid bezit.

Wij zullen dit probleem oplossen met hulpmiddelen ontleend aan de statistische mechanica en de theorie der quanta, die wij in §§ **2**, **4** zullen behandelen. Vergelijkt men de op die manier verkregen dissociatie-vergelijkingen met de overeenkomstige uit de thermodynamica, dan vindt men de waarden van de daarin optredende verbindingen der chemische constanten (§ 6).

Onze behandeling zal, naar wij hopen, alle nog overgebleven onduidelijkheden met betrekking tot het optreden van $N_1!\, N_2! \ldots$, uit den weg ruimen. Het scheen ons slechts mogelijk, dit resultaat daardoor te bereiken, dat men bij de combinatorische rekeningen zich niet beperkt tot de aantallen der *moleculen*, doch teruggaat tot

[1]) Vergel. § 9.

op de *atomen*. Slechts op die wijze kan men een vasten, gemeenschappelijken grondslag leggen voor de berekening van de relatieve waarschijnlijkheid van verschillende dissociatie-toestanden (veranderlijke aantallen van moleculen $N_1, N_2, \ldots N_j$), n.l.: de phasenruimte van 6 $(X+Y+Z)$ afmetingen (§ 4).

Deze verdere doorvoering van de combinatorische rekening, door terug te gaan tot op de atomen, bevestigde ook de door TETRODE[1]) opgemerkte invloed van de symmetrie der moleculen: In den factor, die door de permutatie van de *atomen* van dezelfde soort wordt geleverd

$$\frac{X!\,Y!\,Z!}{N_1!\,N_2!\ldots N_j!\,\sigma_1^{N_1}\sigma_2^{N_2}\ldots\sigma_j^{N_j}} \quad . \quad . \quad \text{(vergel. (18))}$$

treden niet enkel $N_1!\,N_2!\ldots N_j!$, maar ook de „symmetrie getallen" der moleculen $\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_j$ [zie verg. (6) § 3] op. Zij oefenen invloed uit op het dissociatie-evenwicht (zie § 8).

Dientengevolge moet dus de getalwaarde van de chemische constante van een molecuul niet slechts van de massa en van de traagheidsmomenten, maar ook van het „symmetriegetal" van het molecuul afhangen (zie verg. (4), (6), § 6).

De beoordeeling van de vraag, of experimenteele gegevens over verdampings- en dissociatie-evenwichten gunstig of ongunstig beslissen ten opzichte van de zooeven besproken wijziging, zouden wij gaarne overlaten aan vakgenooten, die meer uit eigen ervaring bekend zijn met de daarbij te pas komende experimenteele omstandigheden.

§ 1. Volledig werkzame en onwerkzame vrijheidsgraden.

In de *thermodynamische* theorie van het dissociatie-evenwicht wordt gewerkt met moleculen, die in het beschouwde temperatuur-gebied *constante soortelijke warmten* bezitten, d. w. z. eventueele veranderingen van de soortelijke warmten worden in de rekening verwaarloosd. Zonder deze verwaarloozing zouden de uitdrukkingen voor de entropie en de energie van het gasmengsel in 't algemeen niet dien vorm bezitten, welke aan de definitie van het begrip der „chemische constanten" ten grondslag ligt[2]).

In een *kinetische* theorie van het dissociatie-evenwicht moeten dus analoge veronderstellingen of verwaarloozingen worden toegelaten,

[1]) TETRODE „verhandeling II" § 4

[2]) Zie de uitdrukkingen voor energie en entropie in § 5 en in: M. PLANCK, Thermodynamik §§ 237 — 241.

wanneer men tenminste wil bereiken, een kinetische interpretatie van de chemische constanten te geven.

Wij zullen in onze rekeningen gebruik maken van de volgende veronderstellingen:

I. De translatorische bewegingen van de moleculen en ook hare rotatorische bewegingen [1]) (uitgezonderd de onder II^a opgenoemde gevallen) zullen in de rekening zoo worden behandeld, alsof zij aan geenerlei quanta-voorwaarden onderworpen zijn [2]) („volledig werkzame vrijheidsgraden").

II. Voor de berekeningen zullen daarentegen als afwezig worden aangezien [3]).

a. De rotatie van twee-atomige moleculen om hare symmetrie-as en iedere rotatie van eenatomige moleculen.

b. De inwendige bewegingen van de atomen in het molecuul [4]) („onwerkzame vrijheidsgraden").

Opmerking. In overeenstemming met de „eerste" theorie der quanta van PLANCK hebben wij hier voorloopig als laagste quantatrap steeds die van *nul* quanta aangenomen. De onderzoekingen van N. BOHR (On the Quantum Theory of line-spectra (Part II), D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, Naturvidensk. og mathem. Afd., 8.

---

[1]) Wij sluiten dus voor het speciale doel van ons onderzoek die gevallen uit, waarbij een rotatorische beweging zich juist in het tusschengelegen gebied van „halfwerkzaam zijn" bevindt. Door het beschouwen van deze gevallen zou een veranderlijke soortelijke warmte in de berekening worden ingevoerd (Vergel. NERNST. Theor. u. exp. Grundlagen d. neuen Wärmesatzes, p. 136 onderaan, p. 137 bovenaan).

[2]) D. w. z. wij benaderen voor deze vrijheidsgraden alle sommen over de opeenvolgende quanta-trappen door de overeenkomstige $\iint dq\, dp$; zie „aanvullende noot I".

[3]) D. w. z. voor deze vrijheid beperken wij ons bij de berekening van de som tot de laagste quanta-trap.

[4]) Deze veronderstelling ligt ten grondslag aan alle afleidingen, die tot nu toe zijn gegeven, van de chemische constanten voor twee- of meeratomige moleculen, want steeds beperkte men zich daarbij tot „harde" moleculen. Daar wij hier direct de dissociatie van de moleculen beschouwen, valt deze veronderstelling sterker in het oog: Het inwendige verband van de moleculen moet toch eerst langzamerhand losser worden, voordat zij kunnen dissocieeren. Nu *rekenen* wij inderdaad zoo, *alsof* wij de volgende extreme veronderstelling hadden gemaakt: een van beiden, òf iedere inwendige vrijheidsgraad van het molecuul bevindt zich op zijn laagsten quanta-trap, òf het molecuul is reeds gedissocieerd..

Maar dit is slechts bedoeld als een benadering ter vereenvoudiging van de rekening, volkomen analoog met het in de thermodynamische afleidingen verwaarloozen van de veranderlijke bijdrage, die zulk een „losmaken" van de moleculen aan de soortelijke warmte zou leveren.

Raekke N. 1, København, 1918) maken het waarschijnlijk, dat als laagste quanta-trap in vele gevallen die van *een* quantum moet worden genomen. Overeenkomstige wijzigingen in de berekening (in het bijzonder ook het mede in rekening brengen van de kinetische energie naast de potentieele) zouden echter zoo noodig gemakkelijk zijn aan te brengen.

§ 2. De phasenruimte van een molecuul (μ-ruimte); het „μ-gewicht" $\{\mu\}$.

Bestaat een molecuul uit ξ, η, ζ atomen van b.v. drie verschillende chemische elementen, zoo kan zijn „phase" worden bepaald door $6(\xi+\eta+\zeta)$ cartesische coördinaten en momenten, dus ook door een beeldpunt in een $6(\xi+\eta+\zeta)$-dimensionale „μ-ruimte" (phasenruimte van het molecuul). Ten gevolge van de veronderstellingen II*a* en II*b* van de voorgaande paragraaf is evenwel het phasenpunt van het molecuul (μ-punt"), zoo lang als het molecuul niet gedissocieerd is, beperkt tot een onderdeel van de „μ-ruimte", en wel tot een 2×6, 2×5, of 2×3 dimensionaal gebied, naar gelang het molecuul meer-, twee- of éénatomig is.

Beperken wij ons een oogenblik tot het geval van een meer-atomig molecuul ($\xi+\eta+\zeta$ atomen), zoo kan dit deel als volgt worden bepaald: Wegens de hardheid van het molecuul kunnen de $3(\xi+\eta+\zeta)$ cartesische coördinaten worden uitgedrukt door 6 coördinaten $q_1, q_2, \ldots q_6$, die de ligging en de orientatie van het molecuul bepalen. Analoog worden de cartesische momenten van de atomen door de bij $q_1, q_2, \ldots, q_6$ behoorende momenten $p_1, p_2, \ldots, p_6$ bepaald. Laten wij overeenkomstig de veronderstelling I van de voorgaande paragraaf de grootheden $q_1, \ldots, p_6$ binnen één of ander spelingsgebied continu veranderen, dan beschrijft het „μ-punt" binnen de $6(\xi+\eta+\zeta)$-dimensionale „μ-ruimte" een deel van een „oppervlak" van 12 dimensies, en de grootheden $q_1, \ldots, p_6$ spelen de rol van kromlijnige parameters op het „oppervlak".

Als „μ-gewicht" $\{\mu\}$ van dit gebied *definieeren* [1]) wij de volgende grootheid:

$$\{\mu\} = h^{3(\xi+\eta+\zeta)-6} \cdot \int \ldots \int dq_1 \ldots dq_6 \, dp_1 \ldots dp_6, \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waarin de integratie uitgestrekt wordt over het gekozen spelingsgebied.

[1]) Vergel. de toelichting van deze definitie aan de hand van een eenvoudig voorbeeld in de „aanvullende noot I".

In de later volgende toepassingen (§ 4) zal het molecuul translatorisch het geheele volume V van een vat, en eveneens alle draaiorientaties moeten doorloopen. Voert men dienovereenkomstig de integraties over de q's uit, dan vindt men:

$$\{\mu\} = h^{3(\xi+\eta+\zeta)-6} \,.\, V \,.\, 4\pi \,.\, 2\pi \,.\int\ldots\int dp_1 \ldots dp_6 \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

De overeenkomstige uitdrukkingen voor twee- en éénatomige moleculen luiden:

$$\{\mu\} = h^{3(\xi+\eta+\zeta)-5} \,.\, V \,.\, 4\pi \,.\int\ldots\int dp_1 \ldots dp_5, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

$$\{\mu\} = h^{3(\xi+\eta+\zeta)-3} \,.\, V \,.\int\ldots\int dp_1 \ldots dp_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

In (3) is $\xi + \eta + \zeta = 2$, en in (4) gelijk aan 1; ten einde evenwel in de latere rekeningen (§ 4) de formules zoo symmetrisch mogelijk te maken, hebben wij de exponent van h in de bovengegeven gedaante laten staan.

§ 3. De structuur van het beschouwde gasmengsel.

In een vat met het volume V brengen wij X, Y, Z atomen van b.v. 3 verschillende chemische elementen (atoommassa's: m_ξ, m_η, m_ζ). Deze atomen kunnen zich op zeer verschillende manieren tot moleculen associeeren; laat er op een bepaald oogenblik aanwezig zijn j verschillende molecuul-soorten; laat verder een molekuul van de i^{de} soort bestaan uit ξ_i, η_i, ζ_i atomen en laten:

$$M_i\,;\; P_i,\, Q_i,\, R_i\,;\; \chi_i \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

de massa, traagheidsmomenten en potentieele energie ervan voorstellen. Van de constante in χ_i, die eerst willekeurig was, wordt de waarde vastgelegd door de volgende bepaling:

Wij kennen aan de atomen de potentieele energie nul toe, wanneer zij volledig van elkaar gescheiden zijn; χ_i is dan dus een *negatief* getal, namelijk tegengesteld gelijk aan den arbeid, dien de atomen leveren, als zij zich tot een molecuul vereenigen.

Het kan gebeuren, dat door de bijzondere verdeeling van de gelijksoortige atomen in een molecuul dit laatste meerdere volkomen equivalente draaiorientaties toelaat; haar aantal noemen wij het:

$$\text{Symmetriegetal } \sigma_i \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

van het molecuul. (Zoo is b.v. voor J_2 het getal $\sigma = 2$, voor methaan $\sigma = 12$).

Eindelijk stellen wij door f_i het aantal der „volledig werkzame" vrijheidsgraden van het molecuul voor; dan is

$$f_i = 3, 5, 6 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

naar gelang wij te doen hebben met een één-, twee- of meer-atomig molecuul.

Het aantal van de moleculen van de verschillende soorten N_1, N_2, $N_3, \ldots, N_j$ moet voldoen aan de volgende vergelijkingen:

$$\sum_1^j N_i \xi_i = X, \quad \sum_1^j N_i \eta_i = Y, \quad \sum_1^j N_i \zeta_i = Z, \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

d.w.z. bij veranderlijke dissociatie veranderen wel $N_1, N_2, \ldots, N_j$, en ook het totale aantal der moleculen

$$N = \sum_1^j N_i \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

maar niet de aantallen der atomen X, Y, Z.

De totale energie van het gasmengsel is gegeven door

$$E = K + \Sigma N_i \chi_i, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

waarin K de totale kinetische energie van alle moleculen is.

Bij de thermodynamische berekening van het dissociatie-evenwicht (§ 6) zullen wij rekenen met molaire in plaats van met moleculaire grootheden. Het getal van Avogadro zullen wij voorstellen door:

$$\mathfrak{N} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Dan geldt voor het aantal van de grammoleculen n_i, haar voorraad van potentieele en kinetische energie per grammolecuul (b_i, $C_i T$) en haar soortelijke warmte (C_i)

$$n_i = \frac{N_i}{\mathfrak{N}}, \quad b_i = \mathfrak{N}\chi_i, \quad C_i T = \mathfrak{N} \,.\, f_i \,.\, \frac{rT}{2}, \quad C_i = \mathfrak{N} \frac{f_i}{2} r \quad . \quad (12)$$

waarin

$$r = \frac{R}{\mathfrak{N}}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

is, dus ook

$$n_i R = N_i r. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

§ 4. De phasenruimte van het gas (γ-ruimte); het „γ-gewicht" $\{\gamma\}$.

De meest algemeene „phase" van ons systeem kan worden voorgesteld door de $6(X+Y+Z)$ cartesische coördinaten en momenten van de $X+Y+Z$ atomen, dus door een „γ-punt" in een $6(X+Y+Z)$ dimensionale „γ-ruimte". Met een bepaalden dissociatie-toestand (N_1, $N_2, \ldots, N_j$) van het gasmengsel komt wegens de veronderstelling II (§ 1) een ondergebied van $2F$ dimensies overeen, waarin:

$$F = \sum_1^j N_i f_i ; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

hierin is weder $f_i = 6$, 5 of 3, naar gelang de index i betrekking heeft op meer-, twee- of éénatomige moleculen. (Vergel. (7)).

Wij moeten nu dieper ingaan op de bespreking van den opbouw van dit ondergebied.

Wij beschouwen een individueele „phase" van het systeem afzonderlijk (een willekeurig punt γ_I der „γ-ruimte"); dan zijn de $X + Y + Z$ atomen, die wij ons voorloopig door aangehangen nummers geindividualiseerd denken, in N moleculen geassocieerd, die wij eveneens individueel genummerd denken. Ook de totale energie van het systeem bezit dan een bepaalde waarde E. Wij laten nu de phase van het systeem veranderingen van twee typen (A) en (B) ondergaan [1], die beide de dissociatie en de totale energie E onveranderd laten.

Veranderingen van type [A]. Van de beginphase γ_1 uitgaande laat men de moleculen onafhankelijk van elkaar het totale volume V [2]) en alle mogelijke draai-orientaties doorloopen en laat ze ook nog alle translatie- en rotatiesnelheden aannemen, *die in overeenstemming zijn met de oorspronkelijke totale energie.*

Terwijl het γ-punt van γ_1 uitgaande zoo een gebied (A_1) van de γ-ruimte geheel doorloopt, doorloopen de μ-punten van de verschillende individueele moleculen — ieder in zijn eigen μ-ruimte de gebieden, die wij in § **2** hebben besproken. In de klassieke theorie verkrijgt men in dergelijke gevallen voor het „γ-volume" het product van de bijhoorende „μ-volumina". Hier *definieeren* wij in analogie daarmede het γ-gewicht $\{\gamma\}_{(A_1)}$ van het zooeven besproken gebied (A_1) door:

$$\{\gamma\}_{(A_1)} = \prod_1^j \{\mu_i\}^{N_i} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Hierin moet voor $\{\mu_i\}$ de uitdrukking (2), (3) of (4) van § 2 gezet worden, naar gelang de index i betrekking heeft op meer-, twee- of éénatomige moleculen. Van de daarin optredende integralen worden de grenzen bepaald door de omstandigheid, dat door de gegeven totale energie E en de dissociatie $N_1, N_2, \ldots, N_j$ ook reeds de totale kinetische energie

$$K = E - \Sigma N_i \chi_i \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

---

[1]) Vergel. de hiermede eenigszins overeenkomende gedachtengang in P. en T. EHRENFEST, Math. Enc. Bd. IV. Art. 32, § 12 *b*.

[2]) De volumecorrectie tengevolge van de eindige uitgebreidheid der moleculen wordt verwaarloosd.

bepaald is (Vergel. (10) in § 3 en de verder hieronder volgende rekeningen § 6).

Veranderingen van type [B]. De verwisselingen van *gelijksoortige* atomen onder elkaar doen uit een willekeurig γ-punt een ander γ-punt ontstaan [1]). In overeenstemming met de $X!\, Y!\, Z!$ mogelijke permutaties der individueele atomen van dezelfde soort behoort dus steeds een „ster" van $X!\, Y!\, Z!$ verschillende γ-punten in de γ-ruimte bij elkaar, en al deze phasenpunten geven aan het gas dezelfde E en dezelfde dissociatie $(N_1, N_2, \ldots, N_j)$.

Om het *gezamenlijke* γ-gebied te verkrijgen, dat met γ_1 de grootheden E en $N_1, N_2, \ldots, N_j$ gemeen heeft, moeten wij dus de veranderingen van type $[A]$ en $[B]$ met elkaar combineeren, *doch op zoodanige wijze, dat geen gebied meer dan éénmaal in rekening wordt gebracht.*

Wij beweren, dat wij zoodoende te samen met het gebied (A_1) in 't geheel $\mathfrak{P}$ onderling congruente gebieden $(A_1), (A_2), \ldots (A_{\mathfrak{P}})$ verkrijgen, waarin:

$$\mathfrak{P} = \frac{X!\, Y!\, Z!}{N_1!\, N_2! \ldots N_j!\, \sigma_1^{N_1}\, \sigma_2^{N_2} \ldots \sigma_j^{N_j}} \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$ [2])

Om een korte schets van het bewijs te geven, voeren wij het begrip „*interne*" permutatie in.

Wij noemen een permutatie der atomen „intern", wanneer zij ook door translaties en rotaties van het *hard blijvend molecuul* kan worden tot stand gebracht.

Eenvoudige voorbeelden: 1. Wij laten twee moleculen van dezelfde soort door translatie en rotatie hun ligging en orientatie onderling verwisselen. 2. Wij laten een molecuul met het symmetrie-getal σ_i (zie (6)) door rotatie uit een zekere orientatie in een daarmede equivalente overgaan [3]). Wij passen op meerdere moleculen tegelijkertijd deze operaties toe.

[1]) Bij elk individueel atoom behooren 6 coördinaat-assen van de γ-ruimte. Verwisselt men dus twee atomen van het systeem met elkaar, dan blijven weliswaar bijna alle coördinaten van het γ-punt onveranderd, maar 12 coördinaten verwisselen twee aan twee van waarde.

[2]) BOLTZMANN heeft in zijn beroemde verhandeling „Ueber das Arbeitsquantum, welches bei chemischen Verbindungen gewonnen werden kann." [Wied. Ann. 22 (1884), p. 39. Wisschensch. Abh. III, p. 71] een dergelijke combinatorische grootheid berekend. Wanneer men de grootheid Z in zijn formule (3) wil vergelijken met onze $\mathfrak{P}$ moet men echter letten op het verschil, dat wij in de volgende noot aangeven.

[3]) In een molecuul van de structuur ABA is dus een verwisseling van de beide atomen A een *interne* permutatie; in een molecuul van de structuur AAB daarentegen niet. Bij BOLTZMANN l.c. zou men ook de laatstgenoemde verwisseling als *interne* permutatie moeten behandelen. Dat berust daarop dat bij hem de veranderingen van type $[A]$ een meer uitgebreide klasse vormen als bij ons en bovendien *alle* mogelijke verwisselingen van gelijksoortige atomen binnen hetzelfde molecuul bevatten.

Een zoodanige interne permutatie brengt het phasenpunt van het systeem b.v. γ' naar γ''; daarbij moet echter op het volgende worden gelet; γ'' ligt nog binnen het phasegebied (A'), dat uit γ' reeds door de veranderingen van het type A wordt gevormd[1]). (Daaraan herinnert ook de benaming „intern"). Van een willekeurig phasenpunt uitgaande, zijn er steeds:

$$\mathfrak{O} = N_1!\, N_2! \ldots N_j!\, \sigma_1^{N_1} \sigma_2^{N_2} \ldots \sigma^{N_j} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

interne permutaties[2]) en al deze γ-punten, die op deze wijze worden bereikt, liggen nog binnen hetzelfde A-gebied.

Hiermede wordt het volgende duidelijk: laten wij uit de oorspronkelijke phase γ_1 door een operatie $[A]$ het phasengebied A_1 ontstaan en passen wij nu op *elk* punt van het gebied A_1 de $X!\,Y!\,Z!$ operaties van het type $[B]$ toe, dan ontstaan er niet $X!\,Y!\,Z!$ gebieden, die met A_1 congruent zijn, maar er onstaan in het geheel slechts $\mathfrak{P}$ (vergelijking 18) want de $X!\,Y!\,Z!$ permutaties van de atomen vallen uiteen in $\mathfrak{P}$ groepen die ieder bestaan uit $\mathfrak{O}$ interne permutaties.

Nemen wij (16) en (18) te samen, dan vinden wij voor het totale γ-gewicht van *alle* phasen, die bij een bepaalde V, E en N_1, N_2, $N_3, \ldots, N_j$ behooren:

$$\gamma\} = \frac{X!\,Y!\,Z!}{N_1!\,N_2! \ldots N_j!\, \sigma_1^{N_1} \sigma_2^{N_2} \ldots \sigma_j^{N_j}} \{\mu_1\}^{N_1} \{\mu_2\}^{N_2} \ldots \{\mu_j\}^{N_j} \quad . \quad (20)$$

Wij moeten nu ook nog de in de $\{\mu_i\}$ optredende integralen over de momenten van alle translatorische en rotatorische bewegingen van de moleculen berekenen.

De totale kinetische energie van de moleculen is vastgelegd door vergelijking (17); er moet geïntegreerd worden over alle waarden der momenten, die aan deze vergelijking voldoen. Stellen wij deze momenten voor een oogenblik door $p_1, p_2, \ldots, p_F$ voor, waarin F door vergelijking (15), gegeven is, dan bestaat er dus tusschen deze p's de volgende betrekking:

$$\frac{p_1^2}{2A_1} + \frac{p_2^2}{2A_2} + \ldots + \frac{p^2_F}{2A_F} = K, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

waarin $A_1, A_2, \ldots, A_F$, volgens den index één der moleculaire massa's of traagheidsmomenten:

$$M_1, P_1, Q_1, R_1; \; . \; . \; . \; . \; ; M_j, P_j, Q_j, R_j, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

[zie (5), § 3] voorstellen.

Deze veelvoudige integralen over de momenten geven tezamen het oppervlak van de „ellipsoïde" (21). Bij verwaarloozing van ge-

---

[1]) Want de operaties (A) omvatten alle mogelijke translaties en rotaties van de moleculen, dus ook die, welke in de plaats kunnen komen van onze *interne* permutaties.

[2]) De zwaartepunten van de N_i moleculen van de i^{de} soort kunnen hun N_i plaatsen onderling permuteeren, en daarbij heeft elk dezer moleculen nog de keuze tusschen σ_i equivalente orientaties.

tallen van de orde van grootte één tegen het groote getal F kan men daarvoor de volgende benaderde uitdrukking gebruiken[1]):

$$\frac{1}{\Gamma\left(\frac{F}{2}\right)}(\sqrt{2K\pi})^F \sqrt{A_1 A_2 \ldots A_F} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

Nemen wij ook de andere factoren, die in $\{\mu_i\}$ optreden, in aanmerking (zie vergel. (2), (3), (4) in § 2) en letten wij op de beteekenis van de grootheden $A_1, A_2, \ldots, A_F$, dan gaat de uitdrukking (20) voor $\{\gamma\}$ over in

$$\left.\begin{array}{l}\{\gamma\} = \dfrac{X!\, X!\, Z!}{N_1!\, N_2! \ldots N_j!\, \sigma_1^{N_1} \sigma_2^{N_2} \ldots \sigma_j^{N_j}} \,.\, h^{3(X+Y+Z)} \,.\, VN \,.\, \dfrac{1}{\Gamma\left(\frac{F}{2}\right)} \,. \\ \qquad\qquad . \,(\sqrt{2K\pi})^F \,.\, \prod\limits_1^j (a_i'' h^{-f_i})^{N_i},\end{array}\right\} \quad . \quad (24)$$

waarin

$$\left.\begin{array}{lll} a_i'' = 4\pi \,.\, 2\pi \sqrt{M_i^3 P_i Q_i R_i} & \text{voor meer-atomige moleculen} \\ a_i'' = 4\pi \quad \sqrt{M_i^3 P_i^2} & \text{,, twee ,, ,,} \\ a_i'' = \quad \sqrt{M_i^3} & \text{,, één ,, ,,} \end{array}\right\} \quad (25)$$

is en de grootheden f_i, F en N door de vergel. (7), § 3, (15), § 4 en (9), § 3 gedefinieerd zijn.

§ 5. log $\{\gamma\}$ en de entropie bij willekeurigen dissociatie-graad ($N_1, N_2, \ldots, N_j$).

Wanneer wij gebruik maken van de benaderingsformule van Stirling, vinden wij voor log $\{\gamma\}$ de volgende benaderde uitdrukking:

---

[1]) Het volume I van een bol met straal R in een ruimte van F dimensies, en haar oppervlak O (differentiaal-quotient van I naar R) bedragen [zie b.v. P. H. Schoute, Mehr-dimensionale Geometrie, Bd. II, (Sammlung Schubert, Leipzig 1905); J. H. Jeans, The Dynamical Theory of Gases, § 46]:

$$J = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{F}{2}+1\right)} \sqrt{\pi}^F R^F, \quad O = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{F}{2}\right)} \sqrt{\pi}^F R^{F-1}.$$

Het is geheel in overeenstemming met de gebruikelijke verwaarloozingen in de gastheorie (waar F zeer groot is in vergelijking met één), wanneer men log J en *log* O aan elkaar gelijkt stelt, want wanneer men b.v. gebruik maakt van de benaderings formule van Stirling, vindt men uitdrukkingen voor *log* J en *log* O, die geheel samenvallen, wanneer men slechts F en $F-1$ aan elkaar gelijk stelt. Bij het geval van de ellipsoïde wordt een analoge verwaarloozing begaan.

$$log\{\gamma\} = I + N \log V + \frac{F}{2} \log K + F \log \sqrt{2\pi} + \Sigma N_i (\log a_i'' - f_i \log h - \log \sigma_i)$$

$$- \Sigma N_i (\log N_i - 1) - \frac{F}{2}\left(\log \frac{F}{2} - 1\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

of ook

$$\log\{\gamma\} = I + \Sigma N_i \left[\log V + \frac{f_i}{2} \log K + \log a_i'\right]$$

$$- \Sigma N_i [\log N_i - 1] - \frac{F}{2}\left[\log \frac{F}{2} - 1\right], \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

waarin

$$I = \log [X!\, Y!\, Z!\, h^{3(X+Y+Z)}], \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)\ [1]$$

$$\log a_i' = \log a_i'' - f_i \log h - \log \sigma_i + f_i \log \sqrt{2\pi} \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

d.w.z.

$$a_i' = \frac{a_i''}{\sigma_i}\left[\frac{\sqrt{2\pi}}{h}\right]^{f_i} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

Veronderstellen wij, dat er zich $n_1, n_2, \ldots, n_j$ grammoleculen van ideale gassen van verschillende soort in het volume V bij de temperatuur bevinden; dan is de entropie en de energie van het gasmengsel gegeven door:

$$\left.\begin{aligned} S &= \Omega + \Sigma n_i \left(R \log \frac{V}{n_i} + C_i \log T + \varkappa_i\right) = \\ &= \Omega + \Sigma n_i (R \log V + C_i \log T + \varkappa_i) - R \Sigma n_i \log n_i \end{aligned}\right\} \quad . \quad (31)$$

$$E = \Sigma n_i (C_i T + b_i) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

Hierin beteekent: Ω een grootheid, die onafhankelijk is van V, T, en de n_i, maar op een willekeurige manier van b.v. x, y, z (gramatomen van de verschillende *atoom*soorten van het systeem) kan afhangen, [2] b_i de potentieele energie van een molecuul van de 1ste soort, gemeten van den toestand van volledige dissociatie als nultoestand van de potentieele energie, C_i de soortelijke warmte bij constant volume.

[1]) Men houde het volgende in het oog: Verdubbelt men alle aantallen der atomen en der moleculen, het volume V en de totale kinetische energie K, dan blijven in de uitdrukking voor $\log\{\gamma\}$ de getalwaarden van $\log \frac{V}{N_i}$, $\log \frac{K}{F}$ constant en de gezamenlijke waarde der sommen verdubbelt zich dus; daarentegen groeit de uitdrukking I aan tot meer dan het dubbele van zijn bedrag wegens het daarin voorkomen van $X!\, Y!\, Z!$ Vergel. hierbij § 9.

[2]) In de gebruikelijke afleidingen laat men Ω weg (zie b.v. PLANCK, Thermodynamik. 4 Aufl. § 237). Bij de vergelijking van de entropie met den „logarithmus der waarschijnlijkheid" geeft dit dan aanleiding tot allerlei onduidelijkheden. [Vergel. § 9.]

§ 6. De kinetische en de thermodynamische berekening tegenover elkaar gesteld. De waarden voor de chemische constanten, die hieruit volgen.

Wij stellen nu het volgende **axioma** op:

Bij gegeven aantallen atomen X, Y, Z, volume V en totale energie E wordt het dissociatie-evenwicht gekenmerkt door die waarden voor de aantallen moleculen, $N_1, N_2, \ldots, N_j$, die $\{\gamma\}$ tot een maximum maken.

Laat

$$\delta N_i = \nu_i \delta Q \quad \text{of} \quad \delta n_i = \nu_i \delta q \quad \ldots\ldots \quad (33)$$

één- of andere [1]) mogelijke, d. w. z. met de gegeven aantallen atomen X, Y, Z in overeenstemming zijnde chemische omzetting in ons systeem voorstellen; $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_j$ zijn positieve en negatieve geheele getallen, die het aantal der ontstane en verdwenen moleculen bij de elementaire omzetting aangeven [2]).

De kinetische en de thermodynamische afleiding van het dissociatie-evenwicht kunnen dan op de volgende wijze tegenover elkaar worden gesteld:

(kinetisch)	(thermodynamisch)
$\delta \log \{\gamma\} = 0 \quad . \quad . \quad (34)$	$\delta S = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (34')$
$\delta V = 0, \quad \delta N_i = \nu_i \delta Q \quad . \quad (35)$	$\delta V = 0, \quad \delta n_i = \nu_i \delta q \quad . \quad (35')$
$\delta E = \delta (K + \Sigma N_i \chi_i) = 0 \quad (36)$	$\delta E = \delta \Sigma n_i (C_i T + b_i) = 0 \quad (36')$

Door invoering van de uitdrukkingen (26), (31) § 5 voor log $\{\gamma\}$ en S en door uitwerking van het maximumprobleem vinden wij het volgende resultaat (aanvullende noot II).

$\Sigma \nu_i \log N_i = (\log V) \Sigma \nu_i + \Sigma \nu_i \log a_i'$	$\Sigma \nu_i \log n_i = (\log V) \Sigma \nu_i + \frac{1}{R} \Sigma \nu_i (\varkappa_i - C_i - R)$
$- \frac{F}{2K} \Sigma \nu_i \chi_i + \left(\log \frac{2K}{F}\right) \Sigma \nu_i \frac{f_i}{2} \quad (37)$	$- \frac{1}{RT} \Sigma \nu_i b_i + (\log T) . \frac{1}{R} \Sigma \nu_i C_i \quad (37')$

Wij willen in (37′) V uitdrukken door den totalen druk van het gasmengsel p met behulp van de vergelijking

$$pV = RT \Sigma n_i \quad \ldots\ldots\ldots \quad (38)$$

---

[1]) Tusschen de moleculen van het mengsel zijn in 't algemeen meerdere verschillende omzettingen mogelijk, waarvan ieder is gekenmerkt door een bijzonder systeem getallen $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_j$.

Om het dissociatie-evenwicht volkomen vast te leggen, d.w.z., om het benoodigde aantal vergelijkingen tusschen de evenwichtsconcentraties te vinden, moeten wij alle verschillende omzettingen [variaties] beschouwen. [Vergel. M. Planck, Thermodynamik § 247].

[2]) M. Planck, Thermodynamik, § 244.

Verder zetten wij in (37)

$$K = F \cdot \frac{rT}{2}, \qquad pV = rT \Sigma N_i \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (39)$$ [1]

en voeren wij in plaats van de grootheden N_i, (n_i) de „concentraties”

$$c_i = \frac{N_i}{N_1 + N_2 + \ldots + N_j} = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \ldots + n_j} \quad . \quad . \quad (40)$$

in.

Wij vinden dan

$$\left.\begin{aligned} \Sigma \nu_i \log c_i &= -(\log p)\, \Sigma \nu_i \\ &+ \Sigma \nu_i \log a_i' - \frac{1}{rT} \Sigma \nu_i \chi_i \\ &+ (\log rT)\, \Sigma \nu_i \left(\frac{f_i}{2} + 1\right) \end{aligned}\right\} (41) \qquad \left.\begin{aligned} \Sigma \nu_i \log c_i &= -(\log p)\, \Sigma \nu_i \\ &+ \frac{1}{R} \Sigma \nu_i (\varkappa_i + R \log R - C_i - R) \\ &- \frac{1}{RT} \Sigma \nu_i b_i + (\log T) \frac{1}{R} \Sigma \nu_i (C_i + R) \end{aligned}\right\} (41')$$

Vergelijken wij (41′) met (41), dan vinden wij, wanneer wij letten op (12)—(14), § 3, voor „de chemische constanten”

$$a_i = \varkappa_i + R \log R - C_i - R \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (42)$$

de volgende vergelijking:

$$\frac{1}{R} \Sigma \nu_i a_i = \Sigma \nu_i \left\{ \log a_i' + \left(\frac{f_i}{2} + 1\right) \log r \right\} . \quad . \quad . \quad (43)$$ [2]

wat ook geschreven kan worden als:

$$\frac{1}{R} \Sigma \nu_i a_i = \Sigma \nu_i \alpha_i \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (44)$$

waarin

$$\alpha_i = \log a_i' + \left(\frac{f_i}{2} + 1\right) \log r \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (45)$$

is, d.i. volgens (30) en (25)

---

[1]) Deze beide vergelijkingen moeten eigenlijk als *definities* voor de grootheden p en T gelden, want het phasegebied in de „γ-ruimte”, dat bij de gegeven V, E en N_1, N_2, ... N_j behoort, bevat naast MAXWELL-BOLTZMANNsche toestandsverdeelingen ook zulke, die daarvan sterk afwijken, en waarvoor dus de begrippen „druk en temperatuur van het gas” in 't geheel geen beteekenis hebben. De overweldigende meerderheid der phasenpunten van dit gebied levert evenwel MAXWELL-BOLTZMANNsche verdeelingen, en zulke, die onmiddellijk in de buurt daarvan liggen, en voor deze gelden de betrekkingen (39), wanneer men onder p en T de gebruikelijke thermodynamische grootheden verstaat.

[2]) Het lid met log r is afkomstig van log rT uit vergel. (41).

$$
\left.\begin{aligned}
\alpha_i &= \log\left[\frac{4\pi\,.\,2\pi}{\sigma_i}\sqrt{M_i^3\,P_i\,Q_i\,R_i}\left(\frac{\sqrt{2\pi r}}{h}\right)^6 r\right]\\
\alpha_i &= \log\left[\frac{4\pi}{\sigma_i}\sqrt{M_i^3\,P_i^2}\left(\frac{\sqrt{2\pi r}}{h}\right)^5 r\right]\\
\alpha_i &= \log\left[\sqrt{M_i^3}\left(\frac{\sqrt{2\pi r}}{h}\right)^3 r\right]
\end{aligned}\right\} \quad . \; . \; . \quad (46)
$$

voor meer-, twee- en éénatomige moleculen.

§ 7. Opmerkingen over onbepaald blijvende additieve bijdragen van de atomen tot de chemische constanten van het molecuul.

Wij kunnen met de moleculen van de door ons beschouwde soorten zeer veel verschillende chemische omzettingen tot stand brengen, die elk gekenmerkt zijn door een ander systeem getallen $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_j$ [1]).

Zoodoende vinden wij steeds een bijbehoorende vergelijking voor de chemische constanten van deze moleculen:

$$\frac{1}{R}\,\Sigma\,\nu_i\,a_i = \Sigma\,\nu_i\,\alpha_i \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (47)$$

Desalniettemin worden daardoor de grootheden a_i niet volledig bepaald. Voor *iedere* mogelijke chemische omzetting moeten namelijk de overeenkomstige getallen $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_j$ voldoen aan de vergelijkingen:

$$\Sigma\,\nu_i\,\xi_i = 0, \qquad \Sigma\,\nu_i\,\eta_i = 0, \qquad \Sigma\,\nu_i\,\zeta_i = 0 \quad . \; . \; . \quad (48)$$

Daaruit volgt: Voor iedere willekeurige chemische omzetting wordt aan de bijbehoorende vergelijking (47) voldaan door te stellen:

$$\frac{a_i}{R} = \alpha_i + \xi_i\,u + \eta_i\,v + \zeta_i\,w \,. \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (49)$$

bij *nog volkomen willekeurig blijvende waarden* voor de getallen *u, v, w, d. w. z. de chemische constante van een molecuul is volledig bepaald tot op additieve constanten na, die ingevoerd worden door de afzonderlijke atomen in het molecuul, en die door deze medegenomen worden bij chemische omzettingen* [2]). Bij de bepaling van het dissociatie-

[1]) Zie noot 1 in § 6.

[2]) De entropie-constanten K_i bezitten natuurlijk precies denzelfden graad van bepaaldheid en onbepaaldheid. Deze zelfde onbepaaldheid blijft bestaan, wanneer wij de chemische constanten met behulp van de dampspanning afleiden (Vergel. aanvullende noot III) en ook dan wanneer men op de wijze van BOLTZMANN de vergelijking

$$S^* - S = r\,[\log\{\gamma^*\} - \log\{\gamma\}]$$

evenwicht vallen deze onbepaalde constanten weg, omdat het daarbij slechts aankomt op de grootheid $\Sigma \nu_i \alpha_i$, zooals wij hebben gezien.

§ 8. De beteekenis van de „symmetriegetallen σ_i" van de moleculen voor het dissociatie-evenwicht.

Laat het volgende schematische voorbeeld er toe dienen, om duidelijker te doen zien, welke rol door de symmetrie-getallen σ_i in het dissociatie-evenwicht wordt gespeeld.

Laten de atomen van de chemische elementen A en B in het dissociatie-evenwicht de volgende molecuul-soorten vormen:

$$A, \qquad B, \qquad A\,A\,B, \quad A\,B\,A, \; . \; . \; . \; . \; . \qquad (50)$$

met de volgende concentraties, traagheidsmomenten, potentieele energieën en symmetrie-getallen:

$$\left.\begin{array}{cccc} c_1 & c_2 & c_3 & c_4 \\ 0 & 0 & P_3 & P_4 \\ 0 & 0 & \chi_3 & \chi_4 \\ 1 & 1 & 1 & 2 \end{array}\right\} \; . \; . \; . \; . \; . \qquad (51)$$

Beschouwen wij de omzettingen:

$$A\,A\,B \rightleftarrows A + B \quad \text{en} \quad A\,B\,A \rightleftarrows A + B, \quad . \; . \; . \qquad (52)$$

zoo verkrijgen wij twee dissociatie-vergelijkingen van de volgende gedaante:

$$\frac{c_3}{c_1^{\,2}\, c_2} = G\, P_3\, e^{-\frac{\chi_3}{rT}} \qquad \frac{c_4}{c_1^{\,2}\, c_2} = \tfrac{1}{2}\, G\, P_4\, e^{-\frac{\chi_3}{rT}}. \quad . \; . \; . \qquad (53)$$

want in de bijbehoorende dissociatie-vergelijkingen zijn alle grootheden gelijk behalve $P_3 \neq P_4$, $\chi_3 \neq \chi_4$ en $\sigma_3 \neq \sigma_4$ (de grootheid G bevat alle gemeenschappelijke grootheden).

Wanneer dus b.v. bij benadering $P_3 = P_4$, $\chi_3 = \chi_4$ was, dan zouden wij bij benadering vinden:

$$\frac{c_3}{c_4} = 2, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \qquad (54)$$

d.w.z. *de concentratie van de asymmetrische moleculen is bij benadering dubbel zoo groot, als die van de symmetrische.*

---

er bij nemen zou. De aantallen der moleculen $N_1^*, N_2^*, \ldots N^*$; en $N_1, N_2, \ldots N_j$ moeten ook hier immers aan betrekkingen van de gedaante

$$N_i^* - N_i = \nu_i \,\Delta\, Q \qquad \text{(vergel. (33) § 6).}$$

voldoen, opdat de overgang in overeenstemming met het aantal aanwezige atomen X, Y, Z zal zijn. Maar, om redenen, die in § 9 nader zijn besproken, kunnen wij niet besluiten, om in plaats van de vergelijking van Boltzmann te gebruiken:

$$S = r \log \{\gamma\}.$$

§ 9. Kritische opmerkingen over eenige verwante afleidingen van de chemische constanten.

Terwijl door BOLTZMANN de vergelijking:

$$S_2 - S_1 = r \log \frac{W_2}{W_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (59)$$

wordt gebruikt, gebruiken PLANCK en in aansluiting aan hem talrijke andere schrijvers de vergelijking:

$$S = r \log W \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (60)$$

en zelfs gaf, naar het schijnt, juist het theorema van NERNST de directe aanleiding er toe, om aan vergelijking (60) boven vergelijking (59) de voorkeur te geven, omdat het eenerzijds voor de berekening van S een natuurlijken nul-toestand aangaf, anderzijds voor de berekening van W een natuurlijke eenheidsmaat leverde: een willekeurige toestand van het systeem bij $T = 0$.

Bij de meeste berekeningen van de chemische constanten blijft het nog een bijzonder duister punt, hoe de „thermodynamische waarschijnlijkheid" van een gas afhangt van het aantal moleculen van het gas.

Wij willen in het kort aangeven, hoe deze onopgehelderde questie samenhangt met het feit, dat aan vergelijking (60) de voorkeur wordt gegeven [1]). Vóór alles neemt men als toegegeven aan, dat de entropie van het gas tweemaal zoo groot moet worden genomen, wanneer men het aantal moleculen en het volume tegelijk tweemaal zoo groot neemt. Nu is de entropie-*toename* bij één of ander proces in een gas van tweemaal zooveel moleculen inderdaad tweemaal zoo groot als de overeenkomstige entropie*toename* in het oorspronkelijke gas. Heeft het echter een zin de *entropie zelf* tweemaal zoo groot te noemen en *daardoor het entropie-verschil tusschen het verdubbelde- en het enkelvoudige gas vast te leggen?* Door welk omkeerbaar proces wil men dan uit een hoeveelheid gas de dubbele hoeveelheid vormen en dat zou toch noodzakelijk zijn om het entropie-verschil $\int \frac{dQ}{T}$ thermodynamisch duidelijk te definieeren. Wegens vergelijking (59) staat men dan voor het moeilijke probleem, op de één of andere wijze te moeten verkrijgen, dat de „thermodynamische waarschijnlijkheid" van de dubbele hoeveelheid van een gas gelijk aan het

---

[1]) O. STERN heeft voor korten tijd opgemerkt: „De moeilijkheid bij deze afleiding bestaat in het invoeren van de grootheid N, dat op tamelijk willekeurige wijze geschiedt." (Z. f. Elektroch. 25 (1919), p. 79 rechts bovenaan).

vierkant van de „thermodynamische waarschijnlijkheid" van de enkelvoudige hoeveelheid wordt[1]).

Om hier tot een werkelijk helder inzicht te geraken, moet men teruggaan tot de vergelijking van BOLTZMANN en deze toepassen op een omkeerbaar proces, waarbij de aantallen der moleculen zich veranderen.

Wij willen nu nog iets nader de verhouding bespreken tusschen onze wijze van behandeling en anderen die het nauwst met de onze verwant zijn[2]).

Daarbij gaat het bij ons in het bijzonder om de wijze, hoe in de verschillende methoden de termen $N_i \log N_i$ tot stand komen. In onze behandeling zijn zij afkomstig uit den combinatorischen factor:

$$\mathfrak{P} = \frac{X!\,Y!\,Z!}{N_1!\,N_2!\ldots N_j!\,\sigma_1^{N_1}\sigma_2^{N_2}\ldots\sigma_j^{N_j}} \quad \ldots\ldots \quad (61)$$

Beschouwt men nu niet, zooals wij hebben gedaan, een *gasmengsel* maar *eén enkel gas* bestaande uit éénatomige[3]) moleculen, dan wordt de combinatorische factor gereduceerd tot:

$$\mathfrak{P} = \frac{X!}{X!} = 1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (62)$$

Hoe waren dan echter de schrijvers, die zich beperkten tot de beschouwing van één enkel gas, in staat, een „thermodynamische waarschijnlijkheid" te berekenen, waarvan de logarithmus een bruikbare entropie-formule oplevert? D. w. z. hoe spelen zij het klaar, dat de entropie niet den term:

$$R \log V \quad \text{maar} \quad R \log \frac{V}{n_i}. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (63)$$

bevat?

1. O. SACKUR[4]) bereikt het doel, dat hij nastreeft, door een bijzondere quantiseering van de beweging der gasmoleculen; wij kunnen

---

[1]) Zie, wat wij in de noot (1) en (2) § 5 zeggen over de grootheden Ω en I, die bij onze behandeling in de entropie en $\log\{\gamma\}$ optreden.

[2]) Wat de behandelingswijze van LENZ (Vorträge der Wolfskehl-Stiftung 1913 in Göttingen, Teubner 1914, p 125) en KEESOM (Phys. Ztschr. 14 (1913), p. 212) betreft, die de methode van P. DEBIJE voor vaste lichamen overbrengen op gassen, verwijzen wij naar de besprekingen, die H. A. LORENTZ (Versl. Kon. Ak. v. Wet. Amst. 23 (1) (1914) p. 515, § 6 — Proceedings Amsterdam 19, (1917) p. 737) en O. STERN (Ztschr. für Elektrochemie, **25** (1919), p. 79 Abschnitt C, slot) daarvan geven.

[3]) Hetzelfde geldt voor een gas met meeratomige moleculen, waarvan voor de moleculen $\sigma = 1$ is.

[4]) Annalen d. Physik, **40**, p. 76 (1913).

zeggen dat hij quantiseert, zoo alsof ieder molecuul afzonderlijk in een cel van het volume $\frac{V}{N_i}$ was opgesloten.

2. M. PLANCK [1]) vindt eveneens voor den term (63) eerst daardoor de goede gedaante, doordat hij de phasenruimte van de moleculen (μ-ruimte) in des te grootere „elementair gebieden" verdeelt, naarmate het aantal moleculen grooter is ($G = Ng$). Een nadere rechtvaardiging van deze handelwijze en de bepaling van g worden als nog onopgeloste problemen aangeduid. [2]).

3. H. TETRODE [verhandeling (I)] [3]) voorziet de uitdrukking voor de „thermodynamische waarschijnlijkheid" van den factor $\frac{1}{N_i!}$, *opdat* haar logarithmus de van de entropie overgenomen afhankelijkheid van N_i vertoone. Een combinatorisch bewijs van deze verdeeling door $N!$ wordt evenwel niet gegeven. [4])

AANVULLENDE NOTEN.

I. *Toelichting aangaande de keuze van het „μ- en γ-gewicht":* $\{\mu\}$ *en* $\{\gamma\}$.

Wij willen de definities van $\{\mu\}$ en $\{\gamma\}$ aan de hand van een veel eenvoudiger voorbeeld duidelijk maken:

Beschouwen wij eerst een PLANCK'schen resonator. Zijn phase q,p moet volgens de hypothese der quanta of in $q = p = 0$ of op één

---

[1]) M. PLANCK, Wärmestrahlung, 2 Aufl. § 126, § 133.

[2]) M. PLANCK, Theorie der Wärmestrahlung, 2 Aufl. p. 131.
„ „ Vorträge der Wolfskehl-Stiftung 1913 in Göttingen (Teubner 1914) p. 7; Phys. Zeitschr. **14** (1913), p. 258.

In een latere verhandeling (Sitzber. d. Preuss. Akad., Berlin, 1916, p. 653—667) komt PLANCK nog eens op de vraag terug, waarbij hij de permutabiliteit van de moleculen in aanmerking neemt, maar hij beschouwt zelf zijn uiteenzetting daar ter plaatse § 5 niet als een combinatorisch bewijs van zijn bepaling der elementairgebieden.

[3]) Ann. d. Phys. **38**, p. 434 (1912).

[4]) H. A. LORENTZ, (Versl. Kon. Ak. v. Wetensch. Amsterdam **23** (1) (1914, p. 515, — Proceedings Amsterdam **19**, (1917), p. 737), vestigt daarop aan het eind van § 5 de aandacht. H. TETRODE komt naar aanleiding van de opmerking van LORENTZ in zijn verhandeling (II) — waarin hij de nieuwe afleiding met behulp van het proces der verdamping geeft — in een aanhangsel nog eens op zijn eerste afleiding terug. Toch verklaart hij ook hier weer, — en nu slechts uitvoeriger —, dat de deeling door N_i ! noodig is, o p d a t men de gewenschte afhankelijkheid der entropie van N_i verkrijge. — P. SCHERRER, Gött. Nachr. 1916, p. 154 beroept zich bij dezelfde gelegenheid zonder eenige nadere toelichting op GIBBS, Statistical Mechanics.

van de PLANCK'sche ellipsen $\varepsilon = h\nu$, $2h\nu, \ldots$ liggen. Zooals bekend is, sluiten 2 opeenvolgende ellipsen een ring in van den vlakte-inhoud:

$$\iint dq\, dp = h \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (64)$$

De klassieke theorie zou alle punten van het platte vlak toelaten, en aan een willekeurig gebied in het platte vlak zijn vlakte-inhoud $\iint dq\, dp$ als zijn gewicht toekennen. Het ligt dan voor de hand, in de statistische berekeningen van de theorie der quanta aan ieder van de ellipsen en *in het bijzonder ook aan het punt* $q = p = 0$ het gewicht h toe te kennen. Daar het bij alle statistische berekeningen ten slotte altijd alleen op de relatieve gewichten aankomt, is het bij deze vaststelling in de allereerste plaats van beteekenis, dat men aan alle ellipsen een gelijk, en ook van de natuur van den resonator (bv. van zijn ν) onafhankelijk gewicht toekent[1]).

Juist de keuze van h voor dit gewicht levert in verband met (64) het volgende voordeel op: Begrenst men in het q-p-vlak een gebied, dat een groot aantal ellipsen bevat, dan valt het totale gewicht van alle ellipsen, die in het gebied liggen, wegens (64) samen met den vlakte-inhoud van dit gebied[2]).

Beschouwen wij nu verder een materieel punt, dat in de ruimte elastisch aan een evenwichtsstand gebonden is en wel anisotroop. Laat het punt evenwijdig aan de coördinaat-assen q_1, q_2, q_3 zijn hoofdtrillingen uitvoeren met de nog zeer sterk verschillende trillingsgetallen:

$$\nu_1 \ll \nu_2 \ll \nu_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (65)$$

Het μ-punt van het systeem in de zes dimensionale μ-ruimte $(q_1, \ldots, p_3)$ is dan door de hypothese der quanta aan de volgende beperkingen onderworpen: zijn projectie op het coördinaat-vlak q_1, p_1 moet op een PLANCK'sche ellips vallen. Voor de projecties op de vlakken q_2, p_2; q_3, p_3 geldt het analoge. Beperkt men de totale energie

[1]) De keuze van het gewicht moet aan zekere beperkingen onderworpen worden, wanneer de statistische theorie niet in tegenspraak wil komen met de tweede hoofdwet. (Zie P. EHRENFEST, Phys. Zeitschr. **15** (1914), p. 657; Ann. d. Phys. **51** (1916), p. 340, § 8 — Versl. Kon. Ak. v. Wetensch. Amsterdam, **25** (1) (1916), p 423, § 8 — Proceedings Amsterdam **19** (2 part) (1917), p. 576, § 8. — De boven gegeven definitie voldoet aan deze beperkende voorwaarden. Zie ook A. EINSTEIN, Ber. d deut. phys. Ges. 1916, **16**, p. 1826.

[2]) Men vindt dan ook b.v. voor voldoend hooge temperatuur zeer ten naaste bij

$$\sum_0^\infty h\, e^{-\frac{\varepsilon_n}{rT}} = \int_{-\infty}^{+\infty}\!\!\int dp\, dq\, e^{-\frac{\varepsilon}{rT}}.$$

E tot een interval van 0 tot aan een matige waarde, dan zal wegens (65) q_1, p_1 nog op zeer vele verschillende ellipsen kunnen liggen (voor dezen vrijheidsgraad volgen de energie-trappen $\varepsilon_1 = 0$, $h\nu_1$, $2\, h\nu_1, \ldots$ zeer dicht op elkaar), daarentegen kan q_2, p_2 slechts op eenige ellipsen liggen, terwijl q_3, p_3 wellicht geheel aan de plaats $q_3 = p_3 = 0$ zal zijn gebonden.

Bestond er geen beperking door de hypothese der quanta, dan zou men met Boltzmann aan één of ander gebied van de μ-ruimte als „gewicht" eenvoudig zijn „volume"

$$\int \ldots \int dq_2 \ldots dp_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (66)$$

toekennen.

Wij kennen nu aan elk gebied, waarvan de drie projecties drie Planck'sche ellipsen zijn, het gewicht

$$h^3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (67)$$

toe. Het gezamenlijke gewicht van alle phasen, die het μ-punt kan aannemen, wanneer men de energie een bovenste grens niet laat overschrijden, is dan:

$$\{\gamma\} = \sum_{\tau_1} \sum_{\tau_2} \sum_{\tau_3} h^3, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (68)$$

waarbij de sommen moeten worden uitgestrekt over alle quanta-getallen, die de eerste, tweede en derde vrijheidsgraad kan aannemen. Bij een matige bovenste grens voor de energie zou volgens het bovengezegde τ_1 kunnen stijgen van 0 tot aan hooge waarden, en de overeenkomstige som dus door $\iint dq_1\, dp_1$ vervangen mogen worden; τ_3 daarentegen zou tot nul beperkt blijven, en de overeenkomstige som zou zich dus tot het eerste lid h reduceeren. Het wordt dus:

$$\{\gamma\} = \iint dq_1\, dp_1 \,.\, (\sum_{\tau_2} h) \,.\, h\,; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (69)$$

al naarmate men de bovenste grens voor de energie laat toenemen of laat afnemen (de tweede vrijheids-graad laat overgaan van half werkzaam zijn naar volledig werkzaam zijn of onwerkzaam zijn), volgt daaruit:

$$\{\gamma\} = \int \ldots \int dq_1\, dp_1\, dq_2\, dp_2 \,.\, h = h^{3-2} \int \ldots \int dq_1 \ldots dp_1 \quad . \quad (70)$$

of:

$$\{\gamma\} = \iint dq_1\, dp_1 \,.\, h \,.\, h = h^{3-1} \iint dq_1\, dp_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (71)$$

Wij zien, dat er in de exponent van h van het oorspronkelijke totale

aantal der vrijheidsgraden, slechts die overblijven, welke onwerkzaam zijn. De andere factoren h zijn door de integralen opgeslorpt.

II. *Berekeningen bij § 6 behoorende.*

Wij hadden:

$$\left.\begin{aligned} log\{\gamma\} = I + \Sigma N_i \left[log\, V + \frac{f_i}{2} log\, K + log\, a_i' \right] \\ - \Sigma N_i (log\, N_i - 1) - \frac{F}{2}\left[log \frac{F}{2} - 1 \right] \end{aligned}\right\} \quad . \quad (72)$$

Laten wij deze uitdrukking varieeren, terwijl wij in aanmerking nemen, dat:

$$\delta V = 0, \qquad \delta N_i = \nu_i \, \delta Q, \qquad \delta E = \delta K + \Sigma \chi_i \, \delta N_i = 0, \quad . \quad (73)$$

waarbij wij de laatste vergelijking, voorzien van een multiplicator $(-\theta)$ bij de variatie van $log\ \{\gamma\}$ voegen, dan vinden wij:

$$\left.\begin{aligned} 0 = \delta\, log\{\gamma\} - \theta\, \delta E = \frac{\delta K}{K} \Sigma N_i \frac{f_i}{2} + \Sigma\, \delta N_i \left[log\, V + \frac{f_i}{2} log\, K + log\, a_i' \right] \\ - \delta Q\, \Sigma\, \nu_i\, log\, N_i - \left(log\, \frac{F}{2} \right) \delta Q\, .\, \Sigma \nu_i\, .\, \frac{f_i}{2} - \theta\, \delta K - \theta\, \delta Q\, .\, \Sigma\, \nu_i \chi_i \end{aligned}\right\} (74)$$

Door de coëfficient van δK nul te stellen, vinden wij allereerst:

$$\theta = \frac{F}{2K}; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (75)$$

Door de coëfficient van δQ nul te stellen, vinden wij:

$$\Sigma\, \nu_i\, log\, N_i = \Sigma\, \nu_i \left[log\, V + \frac{f_i}{2} log\, K + log\, a_i' - \frac{f_i}{2} log \frac{F}{2} - \theta\, \chi_i \right], \; (76)$$

of volgens (75) na een kleine herleiding:

$$\Sigma\, \nu_i\, log\, N_i = \Sigma\, \nu_i \left[log\, V + \frac{f_i}{2} log \frac{2K}{F} + log\, a_i' - \frac{F}{2K} \chi_i \right], \quad . \quad (77)$$

q. e. d.

De thermodynamische berekening heeft een volkomen analoog verloop.

III. *Afleiding van de formule voor de dampspanning bij lage temperaturen.*

Het verdampingsevenwicht bij zeer lage temperaturen kan met volkomen analoge middelen worden berekend als het dissociatie-evenwicht. Laten er zich in het volume V weder X, Y, Z atomen bevinden, die echter nu geassocieerd mogen zijn in $N + N'$ meer-

atomige moleculen van één enkele soort van de samenstelling ξ, η, ζ met de massa's en traagheidsmomenten M, P, Q, R en het symmetriegetal σ; laten er N van dezen in dampvorm aanwezig zijn (potentieele energie $= N\chi$) en N' gecondenseerd tot een kristal (potentieele energie $= N'\chi'$).

Ten opzichte van de moleculen in dampvorm willen wij weder de veronderstellingen I en II van § 1 maken. Wij breiden dit voor de atomen in het kristal uit door de volgende veronderstelling:

III. „In de berekeningen worden de bewegingen van de atomen in het kristal als afwezig beschouwd" [1]).

Voor het $\{\gamma\}$-gewicht van den verdampingstoestand (N, N') vinden wij dan [2]):

$$\{\gamma\} = \frac{X!\,Y!\,Z!}{N!\,\sigma} h^{3(X+Y+Z)-6N} V^N . \frac{1}{\Gamma(3N)} . (\sqrt{2K\pi})^{6N} . (4\pi . 2\pi \sqrt{M^3 PQR}), \quad (78)$$

waarin

$$K = E - \Sigma\,(N\chi + N'\chi') \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (79)$$

Anderzijds zijn de entropie en de energie van het systeem gegeven door

$$S = \overline{\Omega} + n \left\{ C \log T + R \log \frac{V}{n} + \varkappa \right\} + n' s_0' \quad . \quad . \quad (80)^{3})$$

$$E = n\{CT + b\} + n' b' . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (81)$$

Laat het verdampings-evenwicht gekenmerkt zijn door

$$\delta \log \{\gamma\} = 0 . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (82)$$

bij de nevenvoorwaarden:

$$\delta V = 0, \qquad \delta E = 0, \qquad \delta N + \delta N' = 0, \quad . \quad . \quad . \quad (83)$$

---

[1]) Ook deze veronderstelling is niet als een natuurkundige hypothese bedoeld, doch alleen als een benadering ter vereenvoudiging van de berekening (vergel. noot 5, § 1). Zij komt overeen met de verwaarloozing van $\int_0^T \frac{C'}{T}\,dT$ voor vaste lichamen (zie M. PLANCK, Thermodynamik, 4 Aufl., § 288, vergel. (270)) bij de thermodynamische afleiding van de formule voor de dampspanning bij lage temperaturen.

[2]) De veranderingen van type $[A]$ hebben ook hier weer alleen betrekking op de translaties en rotaties van de moleculen van den damp, terwijl zij de atomen in het kristal in rust laten. Derhalve treedt ook geen nieuwe soort van interne permutaties op en kan dus ook niet zoo iets als een factor $N'!$ in den noemer er bijkomen.

[3]) Het laatste lid moet eigenlijk $n's'$ zijn; maar wij verwaarloozen met PLANCK $\int_0^T \frac{C'}{T}\,dT$.

dan vinden wij een bepaalde vergelijking voor N' als functie van V en K; zetten wij hierin:

$$K = 3\,N \,.\, rT \qquad V = N \,.\, \frac{rT}{p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (84)$$

dan vinden wij:

$$\log p = -\frac{\chi - \chi'}{rT} + 4 \log T + a. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (85)$$

waarin a hetzelfde beteekent als a_i in (46).

De thermodynamische berekening levert:

$$\log p = -\frac{b - b'}{RT} + \frac{C_p}{R} \log T + \frac{a - s_0'}{R}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (86)$$

waaarin ter verkorting is gesteld:

$$\varkappa - C_p + R \log R = a \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (87)$$

Door vergelijking der formules (85) en (86) vinden wij:

$$\frac{a}{R} = a + \frac{s'_0}{R} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (88)$$

of voor moleculen van verschillende soort:

$$\frac{a_i}{R} = a_i + \frac{s'_{01}}{R} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (89)$$

Het theorema van NERNST geeft voor iedere mogelijke chemische omzetting $(\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_j)$ de vergelijking:

$$\Sigma\, \nu_i\, s'_{0i} = 0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (90)$$

waaraan wordt voldaan door

$$s'_{0i} = \xi_i\, u' + \eta_i\, v' + \zeta_i\, w' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (91)$$

voor volkomen willekeurig blijvende waarden u', v', w'.

Men ziet dus, dat de berekening van de chemische constanten met behulp van de formule voor de dampspanning en het theorema van NERNST juist zulke bijdragen van de atomen onbepaald laat, als onze afleiding uit het dissociatie-evenwicht.

Scheikunde. — De Heer LORENTZ, biedt namens den Heer A. SMITS, een mededeeling aan, getiteld: „*Het Elektromotorisch gedrag van Aluminium*". I.

(Mede aangeboden door den Heer HOOGEWERFF).

1. *Inleiding.*

In 1914 [1]) is reeds een begin gemaakt met het gedrag van aluminium te beschouwen van uit het standpunt, dat de nieuwe theorie der elektromotorische evenwichten biedt.

Aluminium is wat het elektromotorisch gedrag aangaat een uiterst interessant metaal. In de spanningsreeks heeft men het meestal niet opgenomen, omdat men niet zeker is van zijn plaats. In alkalische oplossingen slaat aluminium het zink neer, doch in neutrale of zure oplossingen niet. Hierbij komt nog het zéér merkwaardige feit, dat het gealmagameerd aluminium het zink uit neutrale oplossingen neerslaat, en heftig ontledend op water inwerkt, voorts aan de lucht snel oxydeert en een karakter vertoont dat er op wijst, dat aluminium, in dezen toestand, direct achter de aardalkali-metalen moet worden gerangschikt, aldus: Mg—Al—Mn—Zn.

In verband hiermede moest men wel concludeeren, dat het aluminium, zooals het in den handel voorkomt in een edelen, minder actieven toestand verkeert, of met andere woorden in een toestand van passiviteit. Zéér zeker was hierdoor een stap in de goede richting gedaan, doch een verklaring van het gedrag van aluminium was nog niet gegeven.

De meeste leerboeken en literatuur-opgaven vermelden, dat het handelsaluminium met een laagje oxyd is bedekt en dat daaraan de passiviteit is toe te schrijven.

De anodische polarisatie van aluminium heeft eveneens het bijzondere karakter van dit metaal doen blijken. Bij gebruik van een $Al_2(SO_4)_3$-oplossing werd reeds vroeger gevonden, dat bij anodische polarisatie de stroomdichtheid *i/o* voortdurend afnam terwijl de electrische potentiaal steeg, hetgeen het volgende reeds vroeger gepubliceerde tabelletje doet zien. [2]) De potentiaal is hier gemeten t. o. v. van een andere aluminiumstaaf als hulp-elektrode.

[1]) SMITS, ATEN, Verslag Kon. Akad. v. Wet. **22**, 1133 (1914).

[2]) SMITS, ATEN, Lc.

Al-elektrode in 1/2 N $Al_2(SO_4)_3$

i/o	anode
0.8	+ 2.56
0.53	+ 3.48
0.46	+ 3.84
0.36	+ 4.13

Dit verschijnsel heeft men willen verklaren door de vorming van een Al_2O_3-laagje met grooten weerstand aan te nemen, welke suppositie echter moeilijk te verdedigen is, daar de aluminium-anode bij het vertoonen van bovengenoemd verschijnsel *volkomen spiegelend* is, buitendien was bij omkeering van den stroom niets meer van een weerstand te bemerken.

Voert men de spanning hooger op, dan vormt er zich inderdaad een huidje van Al_2O_3, $Al(OH)_3$ of van een basisch-zout. De stroomdichtheid wordt dan practisch tot nul gereduceerd, doch keert men den stroom om, dan is de potentiaal van de aluminium-elektrode belangrijk kleiner.

Voert men de anode potentiaal zéér hoog op b.v. tot 200—500 V., dan is bij omkeering van den stroom de potentiaal tot $^1/_{30}$ à $^1/_{50}$ gereduceerd.

Van deze eigenschap, de zoogenaamde *ventiel-werking,* maakt men gebruik om een wisselstroom in een gelijkstroom te transformeeren. Bij hooge stroomdichtheden houdt onder gewone omstandigheden de electrische ventiel-werking door temperatuur-verhooging op.

FISCHER[1]) gebruikte daarom als anode een aluminium-buis, waardoor water stroomde en op deze wijze gelukte het hem oxydhuidjes van eenige tienden millimeters dikte te krijgen.

SCHULZE[2]) heeft wel de meest uitvoerige onderzoekingen over de

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **48**, 177. 1904.

2) Ann. der Phys. **21**, 929. 1906.
„ „ „ **22**, 543. 1907.
„ „ „ **23**, 226. 1907.
„ „ „ **24**, 43. 1907.
„ „ „ **25**, 775. 1908.
„ „ „ **28**, 787. 1909.
„ „ „ **34**, 657. 1911.
„ „ „ **41**, 593. 1913.
Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 307. 1914.
„ „ „ **20**, 592. 1914

ventielwerking van aluminium verricht. Hij neemt aan, dat elk nieuwgevormd aluminium-oppervlak zich onmiddellijk bedekt met een vast, niet poreus oxydlaagje van moleculaire dikte. Dit laagje isoleert wel, maar kan volgens hem door de anionen der zout-oplossingen of door het O''-ion bij anodische polarisatie worden doorboord, en de gevormde zuurstof verbindt zich dan met het metaal tot Al_2O_3. De zoo zich vormende poreuse oxydlaag biedt bij toe-nemende dikte een steeds grooteren weerstand en ten slotte worden de anionen bijna uitsluitend aan de oxydlaag ontladen en slechts zéér weinigen slagen er in, de oxydlaag te doordringen en het metaal te bereiken, hetgeen hij hierdoor tracht te bewijzen, dat de hoeveelheid ontwikkelde zuurstof overeen komt met 96 °/₀ van de door-gevoerde hoeveelheid electriciteit.

Wanneer tenslotte bij een zekere laagdikte een bepaald potentiaal-verval is bereikt beginnen vonken over te slaan, waardoor aan de verhooging van de spanning en verdikking van de oxydlaag een einde komt. Deze maximumspanning is sterk afhankelijk van den aard en van de concentratie der anionen; neemt deze concentratie toe, dan daalt de maximumspanning. Het merkwaardige is nu, dat wanneer men den stroom omkeert deze beneden een zekere potentiaal niet doorgaat, maar dat deze minimumpotentiaal van de kathode dan toch vele malen kleiner is dan de anodische-minimum-potentiaal. Ook de kathodische minimum-potentiaal hangt weer sterk van den aard der ionen af.

De verklaring van dit eigenaardige verschijnsel zocht Schulze, evenals reeds voor hem, Taylor en Inglis[1]) en Guthe[2]) in de gas-laag, die zich in de poriën van het $Al_2(OH)_6$ vormt, door aan deze gaslaag de eigenschap toe te kennen de anionen moeilijker door te laten dan de kationen.

Het is duidelijk, dat wij met deze verklaring ad hoc geen vrede kunnen hebben, te meer, daar er nog zoo vele andere uiterst merk-waardige verschijnselen zijn, die er niet in het minst door worden opgehelderd. Twee er van willen wij hier noemen, ten eerste het verschijnsel dat gealmagameerd aluminium de ventielwerking niet vertoont, en ten tweede dat een chloorionen-concentratie in den electrolyt van 0.2 °/₀ de ventielwerking volkomen onmogelijk maakt.

2. Wanneer men alumium beschouwt van uit het standpunt van de theorie der electromotorische evenwichten, dan komt men al

---

1) Phil. Mag. **5**, 301, (1903).

2) Phil. Rev. **15**, 327, (1902).

spoedig tot de conclusie dat deze theorie in staat is het bovengenoemd merkwaardige gedrag van aluminium door dezelfde principes te verklaren, als de polarisatie-verschijnselen bij de andere metalen.

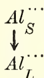
In de eerste plaats zij er dan op gewezen, dat gemakkelijk kan worden aangetoond dat het onjuist is te beweren, dat aluminium, zooals dit in den handel voorkomt, met een oxydhuidje is bedekt; immers reeds vroeger werd aangetoond, dat wanneer men op den bodem van een vat met $Al_2(SO_4)_3$-oplossing een laag kwik brengt, en men dompelt een aluminiumstaaf door de oplossing in de kwiklaag de aluminiumstaaf oogenblikkelijk den potentiaal van het kwik aanneemt, waaruit volgt, dat de aluminiumstaaf niet met een isoleerend laagje van Al_2O_3 was bedekt, maar direct in kontact met het kwik was [1]).

Het is duidelijk, dat nu dit vaststaat, en de begintoestand onbedekt metaal is, verklaard moet worden, waarom bij anodische polarisatie de potentiaal van het metaal reeds bij zéér kleine stroomdichtheden zóó sterk positief wordt, dat de afscheidingsspanning van de zuurstof wordt bereikt. Men ziet, hier doet zich dezelfde vraag voor als bij de anodische polarisatie van andere trage metalen. Reeds vroeger is er op gewezen, dat allereerst het meest essentieele, het *primaire* verschijnsel moet worden verklaard n.l. de verandering van de potentiaal in edele richting; de zuurstof-afscheiding en de daaropvolgende oxydvorming zijn *secundaire* verschijnselen.

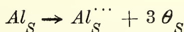
De sterke veredeling van den potentiaal van aluminium bij anodische polarisatie moet nu weer hierdoor worden verklaard, dat terwijl het onttrekken van electronen aan het metaal,dat voorgesteld wordt door



en onmiddellijk gevolgd wordt door het in oplossing gaan van aluminium-ionen,



daar dit heterogene evenwicht zich momentaan instelt, de homogene reactie



met zéér geringe snelheid verloopt, zoodat het metaal armer wordt aan ionen en electronen. Tengevolge hiervan wordt de potentiaal van het metaal minder negatief of sterker positief zooals uit de betrekking

[1]) SMITS, ATEN. l.c.

$$E = -\frac{0,058}{v} \log \frac{L_M}{(M_L^{v})} - 2,8$$

blijkt, daar L_M in dit geval kleiner wordt.

Dit verschijnsel is dus het primaire en is het metaal nu, zooals hier, traag, dan is spoedig de afscheidingspotentiaal van de zuurstof bereikt en er zal zuurstof-ontwikkeling optreden, die onder bepaalde omstandigheden tot de vorming van een samenhangend huidje van oxyd of hydroxyd, om het metaal, leiden kan. Natuurlijk veroorzaakt dit huidje een zekeren weerstand, die bij toenemende dikte tot aanmerkelijke bedragen stijgen kan. Aan te nemen echter, dat de weerstand van zoo'n huidje voor verschillende stroomrichtingen verschillend zou zijn is niet te rechtvaardigen, zoodat ieder de overtuiging zal hebben, dat de plotselinge afname van den weerstand bij omkeering van den stroom in iets anders gelegen moet zijn.

Het is tot heden gebleken, dat zuurstof en waterstof negatieve katalysatoren zijn voor de instelling van het innerlijk metaalevenwicht en zoo oefenen de geringe quantiteiten zuurstof, door het metaal bij anodische polarisatie opgenomen, sterk vertragende werkingen uit (Fe, Co, Ni).

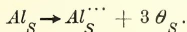
Bij aluminium is dit hoogstwaarschijnlijk eveneens het geval, en daaraan zal het moeten worden toegeschreven, dat bij aluminium zoo'n sterke anodische polarisatie is waargenomen.

Dit feit leidt er dus toe aan te nemen, dat het metaal hier buitengewoon sterk wordt verstoord d.w.z. dat het metaaloppervlak zéér arm wordt aan ionen en electronen of m.a.w., dat het oppervlakkig overgaat in een toestand, die daarin met een metalloid overeenkomt, dat het een uiterst klein electrisch geleidingsvermogen bezit.

Het aluminium oppervlak wordt dus bij deze sterke anodische verstoring een metaalhuidje van grooten weerstand en dit metaalhuidje wordt weer omgeven door een huidje van Al_2O_3.

Zooals de studie van het polarisatieverschijnsel bij andere metalen heeft geleerd, wordt de verstoring, door anodische polarisatie ontstaan, door omkeering van den stroom onmiddellijk opgeheven. Dit gedrag moet daardoor worden verklaard, dat waterstof, evenals zuurstof, hoewel in andere mate, een negatieve katalysator voor de instelling van het innerlijk metaal-evenwicht is, toch schijnbaar positief katalytisch werken kan, wanneer zij zich afscheidt op een metaaloppervlak dat van te voren zuurstof heeft opgenomen, doordat beide negatieve katalysatoren dan onder watervorming verdwijnen. De opgenomen kleine hoeveelheid zuurstof verhoogt de verstoring van het aluminium bij anodische polarisatie en zoo zal dus het oppervlakkig-

wegnemen van dezen negatieven katalysator, de groote verstoring onmiddellijk opheffen en de sterk metastabiele toestand, waarin het aluminium-oppervlak verkeerde, zal zich met groote snelheid transformeeren in de richting van den innerlijken evenwichts-toestand. Deze transformatie doet het metaalhuidje van grooten weerstand plotseling omklappen in een ander van kleiner weerstand, hetgeen dus toegeschreven moet worden aan een zéér snel verloop van de reactie



$$Al_S \rightarrow Al_S^{\cdots} + 3\,\theta_S .$$

De weerstand die dus overblijft wanneer aluminium van anode tot kathode wordt gemaakt is in hoofdzaak de weerstand van het huidje Al_2O_3.

In de vroegere hier aangehaalde mededeeling werd eenvoudig aan de vaste oplossing van zuurstof in aluminium een groote weerstand toegekend, terwijl te weinig op den voorgrond werd gesteld, dat de sterke verstoring van het aluminium kan leiden tot de vorming van een aluminium-oppervlak, dat zéér arm is aan ionen en electronen.

Sinds 1914 is de studie van het electromotorische gedrag van aluminium op mijn laboratorium eerst door Mej. RIWLIN en daarna door den Heer DE GRUYTER voortgezet, zoowel wat het handels-aluminium als wat het geamalgeerde aluminium betreft.

Er zijn bepaald de polarisatie en activeeringskrommen in verschillende aluminium-zout-oplossingen, uitgaande van zeer zuiver handels-aluminium, waarbij weer, evenals bij ijzer de sterk positief katalytische invloed van halogeen-ionen aan den dag kwam.

Het nader onderzoek omtrent de ventielwerking is in gang evenals het thermische en electromotorische onderzoek omtrent het stelsel kwik-aluminium. Bij dit onderzoek sluiten zich nog andere thermische en electromotorische in gang zijnde onderzoekingen van stelsels kwik-metaal, zooals kwik-magnesium, kwik-tin enz. aan. Als bijzonderheid kan hierbij nog worden gemeld, dat, zooals reeds vroeger door DE LEEUW [1]) bij tin gevonden werd, kwik een versnellenden invloed uitoefent op enantiotrope omzettingen, zoodat, waar een overgangspunt in het zuivere metaal niet of nauwelijks is waar te nemen, bij toevoeging van een weinig kwik dit meestal zéér duidelijk voor den dag komt.

Een mooi voorbeeld leverde hier aluminium, waarvoor uit de onderzoekingen van aluminiumrijke amalgamen met groote duidelijkheid een overgangspunt bij ± 580° gevonden werd.

Ook met het oog hierop zal het onderzoek kwik-metaal met andere belangrijke metalen worden voortgezet.

Amsterdam, 30 Jan. 1920. *Algem. Anorg. Chemisch Laboratorium der Universiteit.*

[1]) Versl. Kon. Akad. v. Wet.

Scheikunde. — De Heer BÖESEKEN biedt, mede namens de Heeren W. F. BRANDSMA en H. A. J. SCHOUTISSEN, eene mededeeling aan over: *„De snelheid der diazoteeringsreactie als bijdrage tot het probleem van de substitutie in de benzolkern."*

1. Bij het probleem van de substitutie in het benzol is de vraag overwogen of de reeds aanwezige groep uitsluitend maatgevend is voor de plaats waar de nieuw intredende groep zal komen, dan wel of de aard van die intredende groep daarbij ook een rol van beteekenis vervult.

Aannemende dat het laatste het geval is heeft een onzer[1]) het volgende beeld ontworpen van de opeenvolgende stadia bij de substitutie, waarbij tegelijkertijd het antwoord op de vraag gegeven werd, waarom nu eens bij voorkeur meta, dan weer para-orthoderivaten ontstaan:

Heeft het ageerend molekuul verbindingsneiging tot de groep X van het benzolderivaat C_6H_5X, dan kunnen zich twee gevallen voordoen:

a. Het ageerend molekuul verbindt zich met die groep of zet er zich mede om, er heeft dan geen substitutie in de kern plaats.

b. Het ageerend molekuul heeft eenige verbindingsneiging tot de groep X, die zich echter niet verder uit dan door een affiniteits-(electronen) verschuiving. In dat geval zal een toestandsverandering in de benzolkern intreden, die door hem aangeduid is met den naam van *„chinoide affiniteits-verschuiving"* en die daarop neerkomt, dat er een overmaat attractie aan de para- en aan één der ortho-plaatsen zich zal openbaren.

Heeft het ageerend molekuul geen verbindingsneiging tot de groep X, dan zal er geen voorkeur zijn voor de ortho- en para-substitutie en zal eerder aantasting van de meta-standige H-atomen te verwachten zijn.

De klemtoon bij deze beschouwingswijze is derhalve gelegd op de affiniteit tusschen een intredend molekuul en de reeds aanwezige groep; een experimenteele toelichting en eventueel een bevestiging dezer theorie is te verwachten, wanneer er kwantitatieve gegevens over

---

[1]) Versl. Kon. Ak. v. Wet. 24 Febr. 1912 en BÖESEKEN Koolwaterstoffen II, pag. 125—127 en 134—137.

deze wisselwerking kunnen worden verworven. Wanneer wij bijv. de snelheid van omzetting van een intredend molekuul met de groep **X** zouden kunnen vaststellen, zou onmiddellijk kunnen nagegaan worden welken invloed verschillendstandige en verschillend geaarde groepen in de benzolkern op deze omzettingssnelheid bezaten.

Hebben wij bijv. een para-ortho-richtende groep X dan is te verwachten, dat de bovenbedoelde omzettingssnelheid het meest zal worden gewijzigd door reeds aanwezige ortho- of parastandige groepen en het minst door metastandige groepen.

Hadden wij omgekeerd een meta-richtende groep X, dan zou er bij overigens gelijkheid van ageerend molekuul en omstandigheden het omgekeerde te verwachten zijn.

Voor ons doel hebben wij in de eerste plaats gekozen de diazoteeringsreactie, dat is dus de snelheid van omzetting der NH_2 groep met HNO_2, eensdeels omdat de NH_2 groep een zeer geprononceerde para-ortho-richter is, anderdeels omdat het HNO_2 in zijn karakter veel overeenkomst zal hebben met HNO_3 het agens, dat door Holleman en zijn leerlingen het uitvoerigst is onderzocht.

Hierbij zal in acht te nemen zijn, dat de snelheid der diazoteering mede afhankelijk kan zijn van de basiciteit van het amine. Het is bijv. volstrekt niet uitgesloten, dat de reactie uitsluitend plaats vindt tusschen het vrije amine en het vrije salpeterigzuur. Zij zal dan het snelst zijn bij de zwakste bases, omdat de zouten daarvan het meest hydrolytisch gesplitst zijn. Zijn nu de meta-gesubstitueerde aminen sterker basisch dan de para- en ortho-gesubstitueerde, dan zouden de eerste een geringere diazoteeringssnelheid hebben dan de laatste. Daar echter de basiciteit kan worden afgeleid uit gegevens, die van de diazoteeringssnelheid onafhankelijk zijn, kan haar invloed in rekening worden gebracht.

2. Over de diazoteeringssnelheid voor verschillend gesubstitueerde aminen treffen we in de literatuur slechts een hoogst enkel onderzoek aan.

De eerste studies gaan terug tot het onderzoek van Hantzsch en Schumann[1]). Zij bepaalden telkens na verschillende tijden de hoeveelheden nog niet omgezet nitriet volgens de Trommsdorfreactie (met joodzinkstijfseloplossing). Zooals nader zal blijken kleven aan deze methode te groote fouten, dan dat zij voor het bepalen der diazoteeringssnelheden zou zijn te gebruiken. Hantzsch ging als volgt te werk:

[1]) Ber. **32** 1691 (1899).

Hij bracht bij 0° 500 c.c. van een oplossing van het amine ($^1/_{500}$ N. zoutzuur amine + $^1/_{500}$ N. HCl) samen met 500 c.c. $^1/_{500}$ N. nitrietoplossing; na 30 minuten nam hij de eerste proef. 5 cylinders ieder met 3 c.c. joodzinkstijfseloplossing en 1 c.c. H_2SO_4 vulde hij met water tot op 100 c.c. aan. Gelijktijdig bracht hij nu in één der cylinders 1 c.c. van een 0.001 N. nitrietoplossing en in de andere 4 wisselende hoeveelheden, maar tot op 0.1 c.c. nauwkeurig afgemeten, van de vloeistof uit het reactievat. De ontwikkeling der kleur werd dan vergeleken. Zij komt echter niet momentaan en hij vergeleek de kleur daarom eerst na 15 minuten, hoewel ze gedurende eenige uren nog toeneemt.

Het is duidelijk dat bij het nemen van elk proefje de diazoteering niet direct wordt stopgezet; hij laat de kleur immers in zuur milieu ontstaan; deze gaat door en wel met verhoogde intensiteit omdat er tevens nog zinkzouten aanwezig zijn, die de diazoteering aanmerkelijk versnellen [1]). Er worden derhalve aanmerkelijke fouten gemaakt. Zoodoende was het HANTZSCH natuurlijk onmogelijk het verloop der diazoteering in de *begin*stadia der reactie na te gaan. Tevens dient er nog op gewezen te worden dat zijn waarnemingen, doordat hij in zwak zuur diazoteerde, ook nog beinvloed zullen zijn door diazoamidovorming, waarvan de storing al naar den aard van het amine wisselen zal.

De conclusies waartoe HANTZSCH komt zijn als volgt:

1°. De diazoteeringssnelheid is buitengewoon groot.

2°. Aminen (aniline, p-toluidine, m-xylidine, p-broomaniline, p-nitraniline) diazoteeren met gelijke snelheden (verschillen schuift hij op onnauwkeurigheden zijner methode) en hij besluit hieruit dat aanwezigheid van „negatieve" groepen in het amin de snelheid van diazoteeren niet beinvloed.

3°. De diazoteeringssnelheid wordt door overmaat zuur eerst wat vergroot, meer dan 1 mol. overmaat heeft echter op de snelheid geen merkbaren invloed meer.

4°. De diazoteeringsreactie is bimoleculair en voldoet aan de betrekking:

$$K = \frac{1}{at} \cdot \frac{x}{a-x}.$$

SCHUMANN [2]) heeft nog langs anderen weg deze resultaten trachten te bevestigen. Uit het teruglоopen der geleidbaarheid tijdens het diazoteeren door het verbruiken van zoutzuur en salpeterigzuur

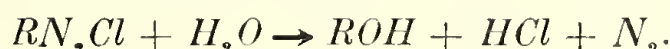
[1]) D.R.P. 171024, 172446, 175593.

[2]) Ber. 33. 527. (1900).

leidde hij de snelheid der diazoteeringsreactie voor enkele aminen af. Hij nam daarbij aan, dat de gesubstitueerde zontzuur-anilinen dezelfde affiniteitsconstante hebben, terwijl hij tevens de geleidbaarheid van de gesubstitueerde diazoniumzouten gelijk nam.[1]) We laten hier enkele *K*'s volgen:

hydrochloriden van:		temperatuur	K
	aniline	25°	2.44×10^{-5}
p.	anisidine	,,	8.08×10^{-6}
p.	broomaniline	,,	1.14×10^{-4}
p.	chlooraniline	,,	8.56×10^{-5}
m.	nitroaniline	,,	3.01×10^{-3}
o.	,, ,,	,,	2.1
p.	,, ,,	,,	9.58×10^{-2}
m.	toluidine	,,	1.82×10^{-5}
o	,,	,,	3.45×10^{-5}
p.	,,	,,	7.58×10^{-6}

Hij verrichtte zijn metingen bij 20°, het gevolg was stikstofafsplitsing en het vrijworden van HCl:



$$RN_2Cl + H_2O \rightarrow ROH + HCl + N_2.$$

Tevens zal, omdat hij enkel werken kon in zwak zuur milieu, diazoamidovorming (vooral bij 20°) optreden. Zooals SCHUMANN zelf meedeelt, loopt dit voor p-broomaniline in de procenten. Ook deze methode zal dus geen betrouwbare resultaten kunnen geven.

Na hen heeft TASSILLY [2]) zich met de studie der diazoteeringsreactie beziggehouden. Hij volgt het verloop der diazoteering door na bepaalde tijden de hoeveelheid gevormd diazoniumzout vast te stellen. Dit diazoniumzout laat zich namelijk in zwak alkalisch milieu koppelen aan Schäfferzout (2-6 naphtolsulfonzuur natrium). De rood- tot oranjegekleurde oplossingen meet hij dan met den spectrofotometer van FÉRY in het groenblauwe deel van het spectrum begrepen tusschen de deelen 180 en 200 van den micrometer (Na streep op 50) overeenkomend met $\lambda_1 = 4500$ en $\lambda_2 = 4300$.

Zijn resultaten vat hij samen in de volgende conclusies:

1°. De diazoteeringsreactie is bimoleculair.

2°. Vermeerdering van den zuurgraad vermeerdert de snelheid van diazoteeren bij aniline niet.

---

1) Ber. **28** 1739 (1895).

2) C. R. **157** 1148, **158** 335 en 489. Bull. d.l. Soc. Chim. de France, 5 Jan. 1920.

3°. De diazoteering van sulfanilzuur is sneller, wanneer de concentratie zoowel van nitriet als amine verhoogd wordt.

4°. Het diazoteeren van sulfanilzuur wordt bevorderd door een overmaat nitriet.

5°. De stabiliteit der diazo-oplossingen is met behulp van zijn methode onderling te vergelijken.

We kunnen niet nalaten zijn verhandeling (Bull. Soc. Chim. Jan. 1920) die een samenvatting geeft zijner onderzoekingen aan kritiek te onderwerpen.

Vooreerst dan werkt hij bij zijn eerste series proeven, die het bimoleculair zijn der diazoteeringsreactie moeten aantoonen met een nitriet oplossing die 0.20 gr. per L. bevat dus 0.0029 N is terwijl ze theoretisch (nitriet 100 °/₀ aannemende) 0.0025 N had behooren te zijn. Dit is dus ongeveer 13 °/₀ te hoog. Daar nu zelfs het technisch zuivere nitriet 96 °/₀ is werkt hij steeds met een overmaat van het nitriet ten opzichte van het amine. Vooral zijn laatste waarnemingen zullen daardoor onjuist worden.

Terloops zij er op gewezen dat hij na integratie van

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^2 \quad \text{vindt:} \quad K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{100-x}$$

terwijl dit natuurlijk had moeten zijn: $K = \frac{1}{100\,t} \cdot \frac{x}{100-x}$. Hij vindt dus K 100 × te groot.

Verder maken zijn waarnemingen niet den indruk zeer nauwkeurig te zijn. Hij kan namelijk zijn spectrofotometer slechts tot op $^1/_2$ schaaldeel nauwkeurig aflezen. Voor de verschillende aminen kan $^1/_2$ schaaldeel echter groote afwijkingen geven, wanneer we omrekenen op procenten. Zooals uit onderstaande tabel blijkt kan dit aanleiding geven tot onjuistheden van $1^1/_2$—11 °/₀

voor		aniline	$2^1/_2$ °/₀
,,	*p.*	toluidine	$2^1/_2$ °/₀
,,	*o.*	,,	$1^1/_2$ °/₀
,,	*m.*	xylidine	$2^1/_4$ °/₀
,,	*o.*	anisidine	$2^3/_4$ °/₀
,,	*p.*	,,	$3^1/_2$ °/₀
,,	*p.*	nitraniline	$3^1/_2$ °/₀
,,	*o.*	,,	10 °/₀
,,	*m.*	,,	11 °/₀

De reactieconstante voor het diazoteeren berekent TASSILLY vrij

willekeurig. Voor p.-toluidine bijv. geeft hij ze uit een waarneming, verricht na inwerking gedurende 45 minuten, ze wijkt daar echter vrij aanzienlijk af van de K's die we voor andere tijden uit zijn waarnemingen berekenden. Wanneer hij de gemiddelde K genomen had, zou, zooals uit de volgende tabel blijkt, de overeenkomst tusschen de gevonden en berekende °/₀ omgezet amine veel fraaier geweest zijn.

Voor p. anisidine deed hij een gelukkiger greep. Hij vond voor K na 30 minuten 0.142 terwijl het gemiddelde der 4 eerste waarnemingen K = 0.143 geeft.

Na minuten.	Omgezet x in °/₀.	K door ons berekend.	K gemiddeld.	x berekend met $K = 0.060$	x berekend met $K = 0.0695$
2	18	0.110		10	12.2
15	53	0.076		47	51
30	68	0.071		64	67.5
45	73	0.060	0.0695	73	76
60	82	0.076		78	80.5
75	84	0.070		81	84
90	85	0.064		84	86
300	100	—		94	95.5

We zijn nu gekomen tot een bespreking van zijn resultaten omtrent den invloed van overmaat zuur op het diazoteeren van aniline.

Tassilly koppelt 10 c.c. van de diazonium-oplossing met den vroeger reeds opgegeven zuurgraad met 10 c.c. der Schäfferzoutoplossingen (3 gr. Schäfferzout met 3 gr. NaOH per Liter). Als proef 2 koppelt hij 10 c.c. van een diazoniumoplossing, die veel sterker zuur is met 10 c.c. van dezelfde Schäfferzoutoplossing. Nu bevat deze diazoniumoplossing per Liter:

100 c.c. van de hiertoe gebruikte amine-oplossing dus	0.21 gr. HCl
daarenboven 100 c.c. 5°/₀ HCl	5 gr. HCl
totaal dus	5.21 gr. HCl

Ter neutralisatie bevinden zich in de Schäfferzoutoplossing 3 gr. NaOH per L. die dus $\frac{3 \times 36.5}{40} = 2.74$ gr. HCl neutraliseeren kunnen De overmaat HCl bedraagt dus 2.47 gr. en bijgevolg heeft het koppelen plaats in een oplossing, die 1.235 gr. HCl per Liter bevat;

het diazoteeren kan dus verder gaan en de hoeveelheid omgezet amine zal grooter gevonden worden dan op elk tijdstip werkelijk is gediatozeerd. We besluiten daaruit, dat zijn proeven aangaande den invloed van overmaat HCl op de snelheid van diazoteeren van aniline niet juist kunnen zijn.

Aangaande zijn experimenten betreffende den invloed van de concentraties zoowel van nitriet en amine tegelijk als van ieder afzonderlijk op het verloop der diazoteering van sulfanilzuur moeten wij er de aandacht op vestigen, dat TASSILLY bij afwezigheid van HCl en dan zonder katalysator sulfanilzuur met natriumnitriet tracht te diazoteeren. Hij meent nu een quantitatieve diazoteering te bestudeeren. Daar ons uit de literatuur geen voorbeelden bekend waren, waarbij diazoteering op deze wijze quantitatief verloopt, hebben we zijn proeven aan een onderzoek onderworpen. Daartoe gingen we als volgt te werk:

100 c.c. $^1/_{100}$ N sulfanilzuuropl. werden gebracht in een bekerglas, dat geplaatst was in smeltend ijs. Als 2[de] vloeistof werd een nitrietoplossing genomen, die per 400 c.c. $^1/_{1000}$ gram-molecuul $NaNO_2$ bevatte (gesteld met $KMnO_4$). Voor het begin der proef werden beide oplossingen op 0° afgekoeld en onder goed roeren samengebracht. Na 90 minuten (TASSILLY vindt reeds na 20 min. 100 % amine omgezet) koppelden we 5 c.c. van deze oplossing met 5 c.c. van de Schäfferzoutoplossing zooals hij gebruikte. Dan werd in het reactievat zooveel sterk HCl gebracht als noodig was om salpeterigzuur uit het nitriet in vrijheid te stellen en het amine te binden. Na 20 minuten namen we nu weer 5 c.c. en koppelden die met dezelfde Schäfferzoutoplossing (5 c.c.). Na 12 uur werd de kleur met die van proef 1 vergeleken in den calorimeter (z.o.); ze verhielden zich ongeveer als 30 : 100. We mogen dus besluiten dat de diazoteering bij afwezigheid van HCl niet afloopt. Het is duidelijk dat daardoor zijn conclusies 3° en 4° gebaseerd op zijn onderzoekingen over sulfanilzuur niet veel waarde hebben.

We zien dus uit het voorgaande, dat uit de onderzoekingen, die tot nog toe verricht zijn niets anders mag worden afgeleid, dan dat de diazoteeringsreactie snel verloopt en bimoleculair is.

Ondanks de tekortkomingen van het onderzoek van TASSILLY meenden wij zijn methode toch te kunnen volgen, indien we er slechts voor zorgden:

1°. dat de diazoteeringen plaats vonden onder volkomen gelijke omstandigheden. Daartoe werd er voor zorg gedragen, dat steeds een aanmerkelijke overmaat HCl, die in alle gevallen gelijk werd genomen, aanwezig was.

2°. dat bij het toevoegen van het Schäfferzout steeds een voldoende hoeveelheid loog was om de diazoteering met zekerheid te beëindigen.

3°. dat de metingen nauwkeurig werden verricht.

Dit hebben wij bereikt door gebruik te maken van een eenvoudigen colorimeter van Wolff, waarbij van te voren was vastgesteld, dat de verkregen azokleurstoffen bij de door ons aangewende verdunningen voldeden aan de wet van Beer en de bepalingen niet gestoord werden door de aanwezigheid van nog niet omgezet amine.

We gaan nu als volgt te werk.

In een bekerglas, geplaatst in smeltend ijs, worden 100 c.c. $^1/_{100}$ N zoutzuur amine gebracht, die daarnaast nog 5 c.c. HCl (s. g. 1.19) per L. bevatten teneinde de diazoamidovorming te verhinderen en HNO_2 in vrijheid te stellen. Als tweede vloeistof werd een nitrietoplossing genomen, die per 400 c.c. $^1/_{1000}$ gram.mol. $NaNO_2$ bevatte (gesteld met $KMnO_4$). Vóór het begin der proef werden beide oplossingen op 0° afgekoeld en dan onder goed roeren bij elkaar gebracht. Er bevinden zich dus in 0.5 L. één millimol. amine, één millimol. $NaNO_2$ en ongeveer 6 millimol. HCl.

Na verschillende tijden werden met een pipet, die op 0° gekoeld werd, 5 c.c. uitgepipeteerd en gekoppeld met 5 c.c. eener Schäfferzoutoplossing, (3 gr. Schäfferzout + 3 gr. NaOH per L.); er is dan een overmaat loog aanwezig, zoodat de diazoteeringsreactie tot stilstand is gebracht. De koppeling lieten wij bij 0° verloopen, om alle ontleding van diazoniumverbinding te ontgaan.

Uit metingen verricht op het laboratorium voor Physische Chemie der T. H. was het ons bekend, dat we bij 0° zelfs na 6 uur geen ontleding der diazoniumverbindingen behoefden te vreezen; deze werkt eerst bij 20° storend. We laten hieronder enkele K's voor deze N_2 afsplitsingsreacties volgen:

Voor aniline $K_{30°} = 0.0064$ $K_{35°} = 0.0124$ $K_{40°} = 0.0248$
„ p. nitraniline $K_{35°} = 0.000869$ $K_{40°} = 0.00136$
„ sulfanilzuur $K_{46.8°} = 0.0033$ $K_{51.7°} = 0.0078$ $K_{57°} = 0.0108$

Van de aldus na koppeling verkregen gekleurde oplossingen werden weer 5 c.c. afgemeten, die verdund werden op 500 c.c. (bij grootere concentraties ging de wet van Beer niet door). Terwijl we nu de laatste proef, genomen na ongeveer 6 uur op 100°/₀ aannamen, vergeleken we deze standaardoplossing met de kleur verkregen van de proefjes na 2, 4, 6, 10, enz. minuten in een colorimeter. We konden zoo dus direct het °/₀ omgezet amine aflezen.

Ten slotte zij nog opgemerkt dat we voor al onze proeven gedistilleerd water gebruikten, leidingwater was te sterk gekleurd. We laten hieronder ons cijfermateriaal volgen.

No.	Na min.	Omgezet % amine.	100 K.	No.	Na min.	Omgezet % amine.	100 K.
		1. Aniline.				2. m. Xylidine.	
1	2	17.4	0.105	1	4	28.8	0.101
2	4	28.9	0.102	2	6	35.2	0.091
3	6	36.0	0.094	3	8	42.0	0.090
4	8	43.4	0.096	4	10	46.8	0.088
5	10	47.5	0.091	5	15	55.7	0.084
6	15	57.2	0.090	6	20	63.0	0.085
7	20	63.8	0.089	7	30	72.5	0.088
8	30	71.9	0.085	8	53	81.5	0.083
9	60	85.9	0.102	9	89	88.1	0.083
10	105	91.3	0.100	10	152	93.4	0.093
11	170	94.8	0.107	11	240	100.0	—
12	260	100.0	—	12	345	100.0	—
13	360	100.0	—				
		Gemiddeld:	0.0965			Gemiddeld:	0.0886
		3.0 — toluidine.				4. p. toluidine.	
1	$2^{1}/_{6}$	18.2	0.102	1	5	26.5	0.072
2	7	42.1	0.104	2	10	38.8	0.063
3	12	52.0	0.090	3	15	51.2	0.070
4	17	60.3	0.089	4	$20^{1}/_{4}$	57.1	0.066
5	22	65.9	0.088	5	30	65.0	0.062
6	30	73.6	0.093	6	40	72.5	0.066
7	45	80.6	0.092	7	55	77.9	0.064
8	60	83.3	0.083	8	70	80.9	0.061
9	80	88.0	0.092	9	100	88.7	0.078
10	110	91.3	0.095	10	130	91.7	0.085
11	180	97.5	—	11	190	97.2	—
12	320	100.0	—	12	280	98.5	—
13	360	100.0	—	13	320	100.0	—
				14	360	100.0	—
		Gemiddeld:	0.0928			Gemiddeld:	0.0687

No.	Na min.	Omgezet % amine.	100 K.	No.	Na min.	Omgezet % amine.	100 K.
5. m-toluidine.				6. o-chlooraniline.			
1	2	21.2	0.135	1	2	49.6	0.492
2	4	36.0	0.141	2	4	67.9	0.526
3	6	45.9	0.141	3	7	77.0	0.478
4	10	56.8	0.131	4	13	86.0	0.473
5	15	65.9	0.129	5	18	89.0	0.456
6	25	76.5	0.130	6	26	98.5	0.474
7	40	84.9	0.141	7	35	94.4	0.482
8	94	93.2	0.146	8	50	96.8	—
9	164	97.0	—	9	65	92.5	—
10	258	100.0	—	10	80	100.0	—
11	380	100.0	—	11	147	100.0	—
				12	360	100.0	—
		Gemiddeld: 0.137				Gemiddeld: 0.483	
7. p-chlooraniline.				8. m-chlooraniline.			
1	1	13.8	0.159	1	4	36.3	0.143
2	2	24.4	0.161	2	6	45.5	0.140
3	4	39.2	0.161	3	8	51.6	0.134
4	7	51.4	0.151	4	10	59.5	0.147
5	11	62.5	0.151	5	15	66.6	0.135
6	15	69.2	0.150	6	20	72.5	0.132
7	25	79.0	0.150	7	30	79.6	0.130
8	45	87.0	0.149	8	60	88.0	0.122
9	60	90.1	0.152	9	120	92.4	—
10	90	93.1	0.150	10	210	98.4	—
11	211	97.0	0.153	11	300	100.0	—
12	271	100.0	—	12	360	100.0	—
13	360	100.0	—				
		Gemiddeld: 0.153				Gemiddeld: 0.135	

No.	Na min.	Omgezet %-amine.	100 K	No.	Na min.	Omgezet % amine.	100 K.
9. o-broomaniline.				10. p. broomaniline.			
1	2	48.2	0.465	1	3	28.1	0.130
2	4	64.2	0.448	2	6	44.3	0.132
3	6	72.8	0.445	3	9	53.6	0.128
4	8	77.9	0.440	4	12	60.4	0.127
5	10	81.8	0.449	5	17	67.7	0.124
6	15	87 0	0.440	6	25	76.1	0.128
7	20	90.1	0.455	7	40	84.0	0.131
8	30	93.2	0.456	8	55	88.3	0.137
9	50	97.1	—	9	121	94.0	0.129
10	105	99.8	—	10	180	95.7	0.124
11	172	100.0	—	11	240	100.0	—
12	380	100.0	—	12	360	100.0	—
		Gemiddeld:	0.450			Gemiddeld:	0.129
11. m. broomaniline.				12. o-joodaniline.			
1	2	21.5	0.137	1	2	47.1	0.445
2	$4^1/_2$	41.0	0.154	2	4	62.8	0.422
3	$6^1/_4$	47.3	0.137	3	7	75.1	0.431
4	9	55.3	0.137	4	12	86.0	0.513
5	12	61.2	0.140	5	17	91.0	—
6	16	68.0	0.133	6	27	95.3	—
7	20	72.2	0.130	7	45	97.9	—
8	32	82.2	0.143	8	85	99.6	—
9	45	86.8	0.146	9	147	100.0	—
10	115	95.0	0.165	10	227	100.0	—
11	180	97.2	—	11	300	100.0	—
12	300	100.0	—	12	360	100.0	—
13	350	100.0	—				
		Gemiddeld:	0.142			Gemiddeld:	0.453

No.	Na min.	Omgezet % amine.	100 K.	No.	Na min.	Omgezet % amine.	100 K.
13. p-joodaniline.				14. m. joodaniline.			
1	2¼	29.3	?	1	2	23.4	0.153
2	4½	42.7	0.165	2	4	37.8	0.152
3	6	49.0	0.160	3	7	50.7	0.147
4	10	58.9	0.143	4	10	59.5	0.147
5	15	69.3	0.150	5	15	70.0	0.155
6	30	81.0	0.142	6	20	76.0	0.158
7	45	86.5	0.142	7	30	81.9	0.151
8	75	91.9	0.151	8	45	87.1	0.150
9	152	98.0	—	9	110	96.9	—
10	255	100.0	—	10	178	98.0	—
11	360	100.0	—	11	265	100.0	—
				12	400	100.0	—
		Gemiddeld: 0.1505				Gemiddeld: 0.1515	
15. Orthanilzuur.				16. Sulfanilzuur.			
1	1	52.1	1.09	1	1	19.4	0.241
2	2	65.1	0.93	2	2	33.0	0.246
3	5	83.6	1.02	3	4	49.5	0.245
4	7	87.6	1.01	4	6	59.6	0.246
5	13	92.0	0.89	5	8	66.5	0.248
6	28	96.3	0.93	6	11	73.1	0.247
7	43	97.2	0.81	7	15	78.9	0.249
8	58	98.1	0.89	8	25	86.1	0.248
9	180	99.5	1.11	9	47	92.2	0.251
10	240	100.0	—	10	120	97.1	0.279
11	300	100.0	—	11	270	100.0	—
12	360	100.0	—	12	320	100.0	—
		Gemiddeld: 0.966				Gemiddeld: 0.247	

No.	Na min.	Omgezet $^0/_0$ amine.	100 K.	No.	Na min.	Omgezet $^0/_0$ amine.	100 K.
17. Metanilzuur.				18. Anthranilzuur.			
1	2	17.5	0.106	1	1	63.9	1.77
2	5	33.4	0.100	2	2	77.2	1.70
3	12	58.0	0.115	3	4	86.8	1.64
4	27	75.0	0.111	4	6	91.6	1.81
5	45	82.4	0.104	5	9	93.8	1.68
6	60	86.1	0.103	6	14	96.5	1.97
7	90	90.4	0.105	7	20	98.7	—
8	114	92.6	0.109	8	30	100.0	—
9	187	96.9	—	9	60	100.0	—
10	240	99.1	—	10	120	100.0	—
11	300	100.0	—	11	240	100.0	—
12	360	100.0	—	12	360	100.0	—
		Gemiddeld : 0.107				Gemiddeld: 1.761	
19. p-amidobenzoëzuur.				20. m-amidobenzoëzuur.			
1	$2^1/_4$	56.2	0.570	1	$4^1/_2$	39.5	0.145
2	4	67.1	0.510	2	$7^1/_4$	50.0	0.138
3	7	78.0	0.507	3	14	66.5	0.142
4	10	83.5	0.506	4	23	75.4	0.125
5	15	88.3	0.503	5	38	82.6	0.173
6	22	92.1	0.530	6	63	91.6	—
7	55	97.1	—	7	137	97.1	—
8	122	99.5	—	8	193	100.0	—
9	177	100.0	—	9	255	100.0	—
10	230	100.0	—	10	300	100.0	—
11	300	100.0	—	11	360	100.0	—
12	360	100.0	—				
		Gemiddeld: 0.521				Gemiddeld: 0.145	

No.	Na minuten.	Omgezet % amine.	100 K.
	21. m nitraniline.		
1	$1^1/_4$	57.0	1.06
2	$4^1/_2$	82.5	1.12
3	6	87.5	1.19
4	8	90.6	1.12
5	10	91.8	1.04
6	15	94.0	1.27
7	20	96.2	(1.41)
8	30	97.7	(1.83)
9	45	98.8	—
10	60	99.4	—
11	95	100.0	—
12	120	100.0	—

Gemiddeld: 1.13

Onderstaande tabel bevat het overzicht van de gemiddelde waarden der constanten, terwijl de grafische voorstellingen 1—6 eenige der waarnemingsreeksen weergeven.

Reactie-constanten der diazoteeringsreactie 100 K_0

$C_6H_5NH_2 = 0.0965$ $o.p\ (CH_3)_2\ C_6H_3NH_2 = 0.0886$

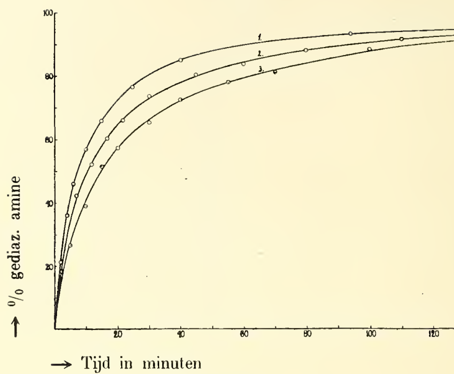
o-$CH_3C_6H_4NH_2$	= 0.0928	*o*-$ClC_6H_4NH_2$	= 0.483	*o*-$BrC_6H_4NH_2$	= 0.450
p- „	= 0.0687	*p*- „	= 0.153	*p*- „	= 0.129
m- „	= 0.137	*m*- „	= 0.135	*m*- „	= 0.142
o-$I_4C_6H_4NH_2$	= 0.453	*o*-$SO_3HC_6H_4NH_2$	= 0.966	*o* $COOHC_6H_4NH_2$	= 1.76
p- „	= 0.151	*p*- „	= 0.247	*p*- „	= 0.521
m- „	= 0.150⁵	*m*- „	= 0.107	*m*- „	= 0.145

Uit de resultaten onzer eerste reeks proeven hebben we de volgende conclusies kunnen trekken.

1°. In overeenstemming met de hierboven aangehaalde onderzoekingen bleek de diazoteeringsreactie in de gegeven omstandigheden bimoleculair te zijn.

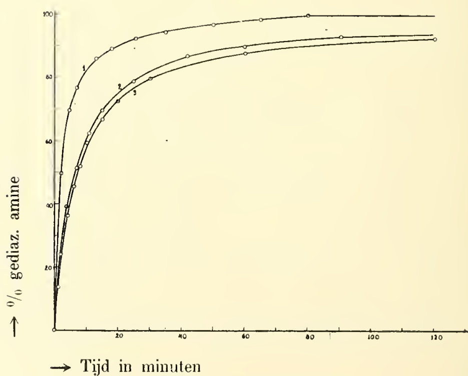
2°. Wanneer in het aniline een bepaalde groep ingevoerd wordt, zal deze de diazoteeringssnelheid van het orthoderivaat het sterkst beïnvloeden; voor het paraderivaat is de invloed minder sterk, voor meta meestal gering (fig. 1, 2 en 3).

Fig. 1.



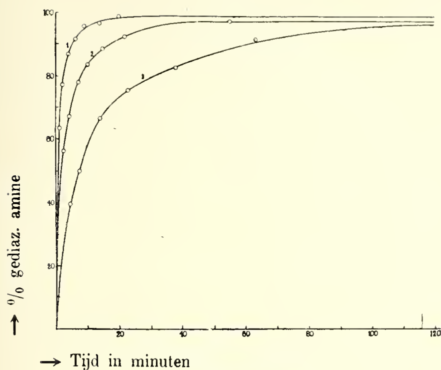
1. *m*-toluidine
2. *o*- „
3. *p*- „

Fig. 2.



1. *o*-chlooraniline
2. *p*- „
3. *m*- „

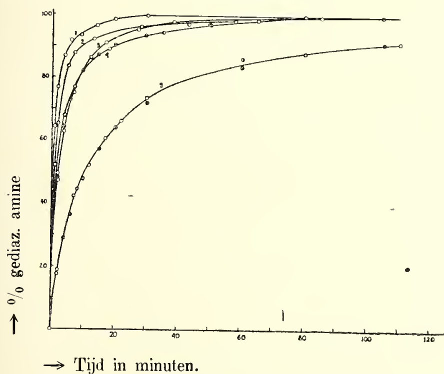
Fig. 3.



1. *o*-amidobenzoëzuur
2. *p*- „
3. *m*- „

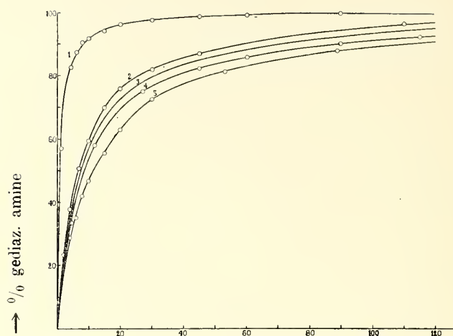
3°. Zooals uit de figuren 4, 5 en 6 blijkt neemt de snelheid van diazoteeren toe met het „negatiever" worden van den substituent.

Fig. 4.



1. anthranilzuur
2. orthanilzuur
3. *o*-joodaniline
⊖ *o*-broomaniline
4. *o*-chlooraniline
⦶ aniline
5. *o*-toluidine

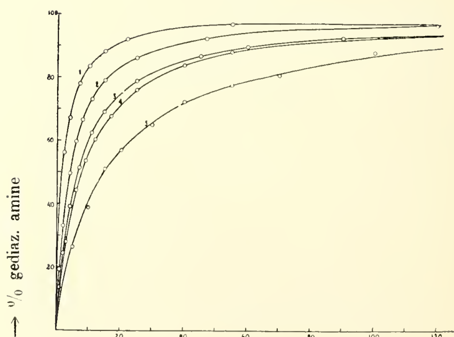
Fig. 5.



→ Tijd in minuten

1. *m*-nitraniline
2. *m*-joodaniline
3. { *m*-broomaniline, *m*-chlooraniline, *m*-toluidine, *m*-amidobenzoëzuur
4. metanilzuur
5. *m*-xylidine

Fig. 6.



→ Tijd in minuten.

1. *p*-amidobenzoëzuur
2. sulfanilzuur
3. { *p*-joodaniline, *p*-chlooraniline
4. *p*-broomaniline
5. *p*-toluidine

We hopen door meerdere reeksen proefnemingen (waarmee reeds een aanvang is gemaakt) verdere gegevens te verzamelen, waarbij in de eerste plaats de aandacht zal worden gevestigd op de basiciteit der aminen.

De laatste publicatie van TASSILLY (Bull. d. l. Soc. Chim. Jan. 1920) gaf ons aanleiding deze eerste resultaten te publiceeren.

Delft, Februari 1920. *Lab. voor Organische Scheikunde der Technische Hoogeschool.*

Palaeontologie. — De Heer MARTIN biedt eene mededeeling aan van den Heer FERNAND MEUNIER te Bonn: „*Quelques insectes de l'Aquitanien* DE ROTT, *Sept-Monts* (*Prusse rhénane*)."

Natuurkunde. — De Heer H. A. LORENTZ biedt een mededeeling aan over: „*De warmtebeweging in vaste lichamen*".

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN biedt een mededeeling aan over: „*De metastabiliteit der stof*".

Natuurkunde. — De Heer H. KAMERLINGH ONNES biedt een mededeeling aan van den Heer F. ZERNIKE over: „*De magnetische dubbele breking van zuurstof volgens het model van* BOHR".

Natuurkunde. — De Heer H. KAMERLINGH ONNES biedt een mededeeling aan van den Heer F. ZERNIKE over: „*Metingen omtrent de magnetische dubbele breking van vloeibare zuurstof en van vloeibare mengsels van zuurstof en stikstof.* I. *Voorloopige bepaling omtrent vloeibare zuurstof bij* —183° *C.*".

(Deze mededeelingen zullen in een volgend Zittingsverslag worden opgenomen).

Ter uitgave in de Werken der Akademie wordt door den Heer J. BOEKE aangeboden het manuscript van eene verhandeling van den Heer G. J. VAN OORDT: „*Manus javanica Desm.*".

De Voorzitter stelt het manuscript in handen van de Heeren J. W. VAN WIJHE en J. BOEKE met verzoek om rapport, uit te brengen in een volgende vergadering.

De vergadering wordt gesloten.

20 Mei 1920.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING VAN ZATERDAG 27 MAART 1920.

DEEL XXVIII.

N°. 9.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.

Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt goedgekeurd.
Ingekomen zijn:

1°. Bericht van de Heeren G. van Iterson Jr., Eug. Dubois en H. Kamerlingh Onnes, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Een bij renvooi van Zijne Exc. den Minister van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen dd. 11 Maart 1920 N°. 1061 Afd. K.W. met verzoek om bericht en raad aan de Afdeeling doorgezonden request van den Heer F. J. Vaes te Rotterdam, hoofdredacteur van het „Wiskundig Tijdschrift", waarin deze voor het uitgeven van dit tijdschrift een jaarlijksche Rijkssubsidie tot steun vraagt.

De Voorzitter stelt het request in handen van de Heeren J. C. Kapteyn, C. Lely en W. H. Julius met verzoek om praeadvies, uit te brengen in de volgende vergadering.

3°. Een schrijven van Mevrouw de Wed. A. Koorders-Schumacher, waarin zij bericht geeft dat haar echtgenoot, wijlen Dr. S. H. Koorders, in leven Correspondent der Afdeeling, den 16 November 1919 te Buitenzorg is overleden.

De Voorzitter brengt hulde aan de nagedachtenis van den overledene en deelt mede dat het bericht met een brief van rouwbeklag beantwoord is.

4°. Bericht namens de „Real Academia de ciencias exactas, fisicas y naturales" te Madrid, dat aldaar den 10 Januari j.l. is overleden haar Oud-Secretaris-generaal, de Heer D. Francisco P. Arrilloga.

Dit bericht is met een brief van rouwbeklag beantwoord.

5°. Een schrijven van de Heeren J. Matla en G. J. Zaalberg van Zelst te 's Gravenhage met bericht dat zij aan de Akademie ten geschenke zenden een exemplaar van hun werk: „Het geheim van den dood. Deel III. Vrede door rede."

Aan de schenkers is een dankbetuiging gezonden.

De Voorzitter mededeeling doende van het overlijden van het correspondeerend lid der Afdeeling, wijlen Prof. Max Fürbringer te Heidelberg, zegt naar aanleiding van dit overlijden het volgende:

Het bericht van het overlijden van ons vroeger medelid Max Fürbringer, zoo kort nadat wij hem met zijn vijftigjarig doctoraat

hadden mogen gelukwenschen, heeft ons zeer getroffen. Hoewel hij Nederland reeds 32 jaar geleden had verlaten, om eerst te Jena en vervolgens te Heidelberg werkzaam te zijn, was hij steeds belang blijven stellen in het wetenschappelijk leven hier te lande, getuige het schrijven dat wij na de hem in December van het vorige jaar bereide huldiging van hem ontvingen. Van hun kant hadden zijn Nederlandsche vakgenooten niet nagelaten, den loop zijner onderzoekingen met groote waardeering te blijven volgen, en wie onder zijne leiding te Amsterdam de ontleedkunde bestudeerd hebben, herinneren zich nog altijd zijn opwekkende lessen, uitmuntende door een levendige en heldere voordracht.

Het was in de jaren 1879 tot 1888 dat hij als hoogleeraar in de anatomie en embryologie aan de Amsterdamsche Universiteit was verbonden en reeds kort nadat hij dien werkkring aanvaard had, in 1882, werd hij tot lid dezer Afdeeling gekozen. Hij was een voortreffelijk vergelijkend anatoom, een waardig volgeling van zijn leermeester GEGENBAUR, wiens voetstappen hij heeft gedrukt en wiens theorieën hem tot uitgebreide en belangrijke onderzoekingen in vele richtingen aanleiding hebben gegeven. Wij brengen eerbiedige hulde aan zijn nagedachtenis.

Vervolgens deelt de Voorzitter mede dat door de Commissie van uitvoering voor het Zoologisch Insulinde Fonds is ingezonden het volgende Jaarverslag over 1919.

Eerbeek / Amsterdam, 25 Februari 1920.

Aan
het Bestuur der Koninklijke Akademie van Wetenschappen.

Gevolg gevende aan de bepaling van artikel 8 van de statuten van het „Zoologisch Insulinde Fonds", hebben wij de eer verslag uit te brengen over de werkzaamheden der Commissie van uitvoering van genoemd fonds gedurende het jaar 1919.

Allereerst had er eene verandering plaats in de samenstelling der Commissie.

In Artikel 5 der Statuten van voornoemd Fonds wordt bepaald, dat de Commissie van uitvoering gedurende het leven van den stichter naast hem uit drie andere leden zal bestaan. Twee van deze commissieleden zullen door de Afdeeling der Wis- en Natuurkundige Wetenschappen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen uit hare leden benoemd worden. Deze twee commissieleden zullen nog een derde lid assumeeren te kiezen uit beoefenaars der Zoologie, die geen lid zijn van de Akademie.

Tengevolge van de benoeming van Prof. C. Ph. Sluiter tot lid der Akademie, zijn de drie naast den stichter fungeerende leden der Commissie allen lid van de Akademie.

Prof. K. Martin wenschte derhalve uit de Commissie te treden. De beide overblijvende leden, zijnde de beide ondergeteekenden, noodigden daarop den Heer Prof. Dr. P. N. van Kampen, hoogleeraar in de Zoologie aan de Rijks-Universiteit te Leiden uit in de Commissie zitting te nemen waarvan wij ons veroorloofden U bij schrijven van 9 Mei 1919 kennis te geven.

De Heer van Kampen verklaarde zich bij schrijven van 17 Mei 1919 bereid aan de uitnoodiging gevolg te geven.

Onze Commissie mocht van de Nederlandsche Entomologische Vereeniging een schrijven d.d. 16 Maart 1919 ontvangen, waarin andermaal om een subsidie gevraagd werd voor het in druk doen verschijnen in het Tijdschrift voor Entomologie van een aantal manuscripten over de entomologische fauna der Oost-Indische Koloniën.

Wij vonden hierin aanleiding U voor te stellen aan de Nederlandsche Entomologische Vereeniging onder de voorwaarden, waarop

zij vroeger reeds een subsidie mocht ontvangen, andermaal een subsidie van *f* 400 voor het door haar aangewezen doel uit te keeren.

Wij mochten Uwe gelijkluidende beslissing in Uw schrijven van 5 Juli 1919, Afd. Wis- en Natuurkunde N°. 32 ontvangen, waarvan wij onmiddellijk het Bestuur der Nederlandsche Entomologische Vereeniging in kennis stelden.

Verdere werkzaamheden zijn door ons niet verricht.

De Commissie van uitvoering voor het
Zoologisch Insulinde-Fonds

(get.) MAX. WEBER, *Voorzitter.*
(„) C. PH. SLUITER, *Secretaris.*

Anatomie. — De Heer J. W. VAN WIJHE brengt, mede namens den Heer J. BOEKE, het volgende rapport uit omtrent eene verhandeling van den Heer G. J. VAN OORDT, getiteld: „*Early Developmental Stages of Manis javanica Desm*".

De in vloeiend engelsch geschreven verhandeling van den Heer VAN OORDT geeft eene beschrijving van vroege ontwikkelingsstadiën van het „Schubdier", Manis javanica, den interessanten en eenigen vertegenwoordiger van de orde der Pholidota.

Het zeldzame materiaal werd indertijd verzameld door de zorgen van wijlen Prof. HUBRECHT en is het eigendom van het Hubrecht-laboratorium te Utrecht.

De schrijver heeft zich op zeer verdienstelijke wijze van zijne taak gekweten. Hij beschrijft klievingsstadiën, den oorsprong van ento- en mesoderm en het ontstaan der chorda dorsalis.

Zijne teekeningen van doorsneden zijn zeer scherp en duidelijk. Deze teekeningen, die op zeer groote schaal zijn uitgevoerd, moeten bij de reproductie belangrijk verkleind worden. De waarde der verhandeling wordt verhoogd, doordat hij eenige teekeningen van embryo's in toto, door een artist uitgevoerd, aan zijn werk kon toevoegen.

Hoewel gedurende de beschrijving herhaaldelijk resultaten van andere onderzoekers omtrent de ontwikkeling van zoogdieren ter sprake komen, geeft de schrijver in het laatste hoofdstuk van zijn werk nog een historisch en vergelijkend overzicht.

Hij geeft daarbij blijk van zeer goeden kritischen blik en maakt zich niet schuldig aan al te groote uitvoerigheid, hoewel sommige herhalingen te vermijden zouden geweest zijn.

De ondergeteekenden zien in het werk van den Heer VAN OORDT eene waardevolle aanwinst voor onze kennis omtrent de vroege ontwikkelingsstadiën der zoogdieren en hebben de eer het uitgeven daarvan door de Akademie met warmte aan te bevelen.

27 Maart 1920. (get.) J. W. v. WIJHE.
„ J. BOEKE.

De vergadering besluit hare goedkeuring te hechten aan de conclusie van het rapport om de verhandeling op te nemen in de Werken der Akademie.

Aan den Heer VAN OORDT zal van dit besluit kennis gegeven worden.

Zoölogie. — De Heer C. PH. SLUITER biedt eene mededeeling aan over: „*Rhythmische huidgroei en huidteekening bij Amphibieën en Reptielen.*"

In een paar zeer belangwekkende bijdragen en later in een meer samenhangende uiteenzetting heeft VALENTIN HAECKER[1]) in de laatste jaren getracht een tot nog toe weinig of niet gewaardeerden factor bij de verklaring van het onstaan der huidteekening meer tot zijn recht te doen komen. De vroegere onderzoekers, onder wie ik slechts herinner aan HARRISON, ALLEN, TORNIER, GROSSER, ZENNECK en vooral aan v. RIJNBERK, trachtten hoofdzakelijk een verband te vinden tusschen de dwarsgestreepte teekening der werveldieren en de overige metameer gerangschikte organen van het lichaam, zoodat onder anderen ZENNECK verband vond tusschen het optreden van pigment in de huid en de ligging der bloedvaten bij embryonen van Tropidonotus natrix. Vooral evenwel zijn het de bekende onderzoekingen van v. RIJNBERK, gedeeltelijk gemeenschappelijk met WINKLER verricht en waaraan zich in sommige opzichten het werk van anderen (SHERRINGTON, BOLK, LANGELAAN enz.) aansluit, die in de wijze van innervatie van de huid, den belangrijksten factor voor het ontstaan der huidteekening meenden te vinden.

Zoo heeft zich de naar mijne overtuiging ongelukkige term „*dermatomie*" overal ingeburgerd, waardoor onwillekeurig de indruk gewekt wordt, alsof ook de huid metameer zou gebouwd zijn, waartoe uitdrukkingen als „het overgrijpen van dermatomen", „summatie en interferentiezonen der Dermatomen" alle aanleiding geven.

Al hebben nu ook eenige der genoemde onderzoekers het plausibel weten te maken, dat in een aantal gevallen de huidinnervatie en de teekening der huid van elkander afhankelijk zijn, zoo vermag men toch een algemeen leidend beginsel ter verklaring der huidteekening er niet in te zien en ik meen, dat wij in HAECKER's principe een ruimere basis vinden, waarop met voordeel verder te bouwen is. Dit principe luidt naar HAECKER's eigen omschrijving,

---

[1]) V. HAECKER. Entwickelungsgeschichtliche Eigenschafts- oder Rassenanalyse Z.f. ind. Abstammungs- und Vererburgslehre. Bd. 14, p. 260, 1915.

Idem. Zur Eigenschaftsanalyse der Wirbeltierzeichnung. Biolog. Centralblatt. Bd. 36, p. 448, 1916.

Idem. Entwickelungsgeschichtliche Eigenschaftsanalyse. Jena 1918.

dat de huidteekening der gewervelde dieren (en ik zou hier bij willen voegen: ook der ongewervelde dieren) afhankelijk is van den uitgesproken rhythmischen groei en de rhythmische differentieering der huid, die soms in korrelatie staan kan met de metamerie van het lichaam, maar meestal daarvan onafhankelijk en in hooge mate autonoom is.

Het ligt voor de hand, dat men bij jonge dieren en wel in het bijzonder bij snel groeiende larven of embryonen, het gemakkelijkst de verschijnselen van dezen rhythmischen groei zal kunnen nagaan en zoo was het dan ook dat HAECKER bij de larven van Axolotl dezen het eerst bevestigd vond, terwijl hier de grootte der cellen, waaruit de opperhuid is opgebouwd en het feit, dat deze slechts uit twee lagen van cellen bestaat het onderzoek zeer ten goede kwamen.

Het rijke materiaal, dat het Zoologisch Laboratorium te Amsterdam aan embryonen en larven van reptielen en amphibien bezit, bracht mij er toe de huid dezer jonge dieren op het voorkomen van den rhythmischen groei te onderzoeken en te trachten verdere bevestiging te vinden van HAECKER's voorstelling, dat deze rhythmische groei tevens de naaste oorzaak zou zijn voor het optreden der huidteekening.

Wat nu ten eerste de larven van Amphibien betreft, zoo onderzocht ik de huid der larven van *Megalobatrachus maximus*, afkomstig van het beroemde broedsel uit het Aquarium van het Genootschap „Natura Artis Magistra". Deze larven vertoonen wel reeds vroeg een pigmenteering van de huid, maar nooit vond ik een metameroide teekening, zooals die onafhankelijk van de segmenteering van het lichaam door HAECKER bij Axolotl dikwijls werd aangetroffen. De pigmenteering der Megalobatrachus-larven is veeleer diffuus te noemen, maar toch niet geheel, daar het bij nauwkeurig toezien blijkt, dat het pigment meer of min regelmatig in kleine groepjes gerangschikt is, wat vooral aan de buikzijde duidelijk zichtbaar is.

Al dadelijk rees toen de gedachte bij mij op, of wij hier niet misschien te doen hadden met een groeitype der huid, dat door HAECKER, — evenwel nog slechts als theoretisch mogelijk, maar nog niet waargenomen — als het „schaakbordtype" werd aangeduid en door hem als het waarschijnlijk oorspronkelijke groeitype van den huidgroei der werveldieren werd aangenomen.

Bij het microscopisch onderzoek nu der huid van de larven van den reuzensalamander, maar vooral bij een jonger stadium van 30 m.m. lengte, waar de pigmentvorming nog pas in haar allereerste begin was, vond ik, dat de opperhuidcellen werkelijk zeer regelmatig in vierhoekige velden waren ingedeeld, waarbij blijkbaar de groei van het midden uit naar den omtrek der vierhoekige velden

was voortgeschreden (Fig. 1). De in het midden van ieder veld liggende cellen waren door krachtiger ontwikkelde grenszonen scherper van elkaar gescheiden dan de jongere aan den rand lig-

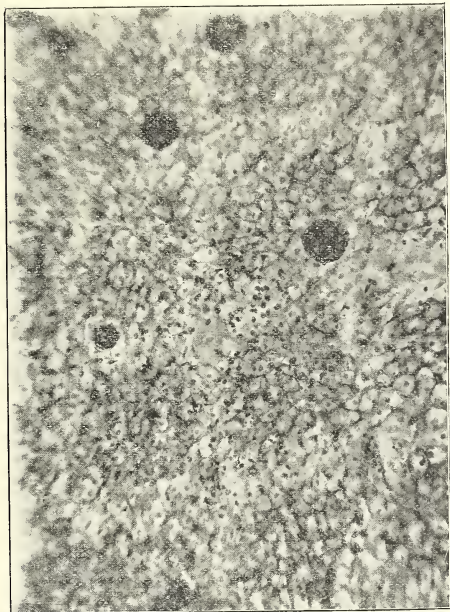


Fig. 1.

gende cellen. Ook de allereerste pigmentkorreltjes treden in het midden van deze vierkante velden op, wat in overeenstemming is met de waarnemingen van GUSTAV TORNIER [1]), die vond, dat in de cellen, die zelf nog in deeling zijn, geen pigment optreedt, maar over het geheel wel die deelen van de huid, die in krachtigen groei verkeeren, pigmentrijk zijn. Door deze pigmentophoopingen ontstaan dan de regelmatig gerangschikte vlekjes aan de buikzijde der larven, welke teekening dan aan de rugzijde langzamerhand in een meer of min diffuse pigmenteering overgaat.

Maar ook aan de rugzijde en vooral aan de flanken van het lichaam der larven is de pigmenteering niet geheel regelmatig diffuus.

[1]) G. TORNIER. Experimentelles über Erythrose. Sitz.ber. Ges. Naturf. Freunde. Berlin 1907.

Hier blijken namelijk de eveneens door HAECKER het eerst beschreven „celstroomen" voor de pigmenteering van belang te zijn. Ook deze celstroomen vond ik in de huid der Megalobatrachus-larven duidelijk en krachtig ontwikkeld op gelijksoortige wijze als HAECKER ze bij Axolotl vond. Deze celstroomen zijn reeksen van cellen, die van bepaalde centra uitstralende, zich sneller deelen en zich tusschen de andere celgroepen inschuiven en daardoor dus streken van krachtiger groeiende huidafdeelingen vormen (Fig. 2). Ook dit schijnt weer

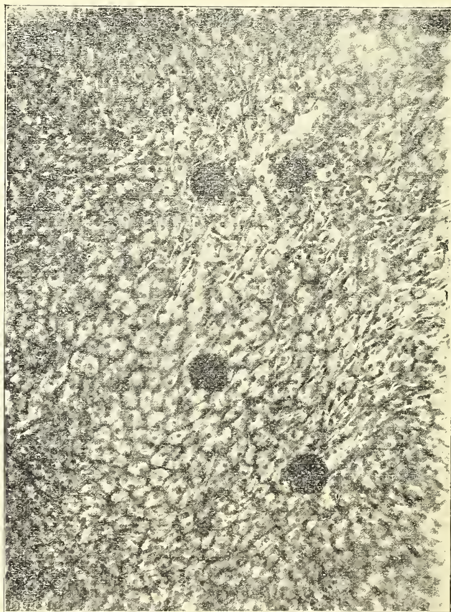


Fig. 2.

samen te gaan met de pigmentverdeeling. Gewoonlijk vond ik deze celstroomen uitgaan van de plaatsen, waar de bekende, laterale zintuigorganen liggen, om zich dan van daar uit dwars naar achteren uit te strekken. Ook het pigment treedt hier aan de flanken van het lichaam het eerst in de nabijheid dezer laterale zintuigen op en breidt zich van daar langs de celstroomen verder over de flanken van het lichaam uit. Evenwel van een duidelijke teekening is bij

Megalobatrachus geen sprake, wat misschien wel daarmee samenhangt, dat deze laterale zintuigorganen opvallend onregelmatig over de huid verdeeld zijn. Terwijl bij jongere larven nog door de celstroomen veroorzaakte nuanceeringen in de pigmenteering der huid te onderscheiden zijn, maken deze bij oudere larven plaats voor een zeer gelijkmatig verdeelde donkerder huidkleur.

Toen ik eenmaal bij Megalobatrachus gevonden had, dat ook daar de huidgroei en in verband daarmee het eerste optreden van het autochtone pigment niet slechts op gelijksoortige wijze geschiedt, als HAECKER het bij Axolotllarven vond, maar op een bepaald jong ontwikkelingsstadium ook duidelijk het „schaakbordtype" te vinden was, dat door HAECKER vermoed, maar niet gezien was, heb ik getracht mijn onderzoek uit te breiden op den huidgroei bij de embryonen van verschillende reptielen. Hierbij is evenwel het cytologisch onderzoek buitengemeen veel moeilijker, daar ten eerste de huid der reptielen-embryonen niet meer uit slechts twee lagen van epitheelcellen bestaat, maar vooral omdat de epitheelcellen zeer veel kleiner zijn, waardoor de richtingen van de rangschikking der cellen en de deelingsstadien veel minder duidelijk zichtbaar zijn dan bij de grootcellige salamanderhuid. Toch gelukte het ook hier ten slotte om bij jonge embryonen grootere brokstukken van de huid los te prepareeren en in hun geheel te onderzoeken. Hoewel mijn onderzoek hierover nog pas in zijn begin is, kon ik toch reeds vaststellen, dat ook in de reptielenhuid bij de embryonen gelijksoortige groeirhythmen optreden, die met de pigmenteering samengaan. Nu is evenwel de ontwikkeling van den lichaamsvorm en daarmee de groei van de overdekkende huid veel ingewikkelder, dan bij de meestal eenvoudig cylindrische of tonvormige larven der amphibien, maar stelt daardoor ook vele merkwaardige en belangrijke problemen. Het ligt dan ook voor de hand, dat bij voorkeur die embryonen onderzocht werden, die bijzonderheden in hun teekening vertoonen.

Zoo onderzocht ik in de eerste plaats de embryonen van Draco volans, waarvan een groot aantal van zeer verschillenden ouderdom door Dr. L. DE BUSSY, te Medan verzameld en aan het Zoologisch Museum te Amsterdam geschonken werden. Deze embryonen vertoonen een zeer duidelijke en charakteristieke teekening, waarvan bij de volwassen dieren slechts een zeer onduidelijk beeld meer overblijft. Vooropgesteld zij hier, dat de bedoelde teekening geheel onafhankelijk van den metameeren bouw van het overige lichaam is. Het meest valt dit wel op bij de teekening op het valscherm tusschen de uitgegroeide 5 of 6 ribben. Bij jonge embryonen zien wij hier 4 of 5 donkere banden optreden, die dwars over die ribben loopen

en daarmee dus ook de bloedvaten en zenuwen, die langs de ribben loopen, kruisen. (Fig. 3). Wij hebben hier blijkbaar te doen met een rhythmischen, golfsgewijzen groei van de huid. Reeds bij het eerste optreden, vertoonen zich deze banden als samenhangende pigmentzonen in het valscherm; zij zijn de plaatsen, waar een snellere groei en daarmee gepaard pigmentvorming, plaats heeft. De geheele teekening op dit valscherm schijnt mij een typisch voorbeeld er van, hoe deze teekening niets anders is dan een gevolg van den rhythmischen huidgroei. Ook op het overige lichaam der embryonen van Draco volans vindt men bij jonge embryonen een duidelijken samenhang van de eerst optredende teekening met de plaatsen van krachtigen groei. Zoo treden langs de flanken van het lichaam al zeer vroeg de groote gekielde schubben op, die ook bij het volwassen dier blijven. Deze schubben, wier plaats ook weer op geenerlei wijze korrespondeert met de metamerie van het overige lichaam, geven tevens de plaatsen aan, waar het eerst pigment in de huid optreedt. Het 't vroegst optredende pigment treffen wij aan in den aanleg van de hooge kiel op de schub, die natuurlijk ook de plaats is van den krachtigsten groei. Vandaar breidt het pigment zich uit over het overige deel van de schub, om dan van daar langzamerhand over te grijpen op de omgevende schubben. Ook hier kon ik bij veel jongere embryonen, waar de groote gekielde schubben pas even te onderscheiden waren, celstroomen waarnemen, die van deze plaatsen uitstralen. Ook de teekening op de mediaanlijn van den rug staat met de overige metamerie van het lichaam in geen verband. Zij vormt halvemaanvormige vlekken met de opening naar achteren gekeerd, die op meer of minder regelmatige afstanden zich herhalen en eveneens op een rhythmischen huidgroei wijzen, al kon ik tot nog toe hier geen celstroomingen aantoonen.



Fig. 3.

Ten slotte zij nog gewezen op eenige eigenaardigheden, die zich bij de zoo veelvuldig voorkomende dwarsstreping bij de embryonen van reptielen voordoen. Het is van algemeene bekendheid, dat Eimer de teekening met lengtestrepen als den oorspronkelijken toestand aannam en niet slechts bij reptielen, maar van dit beginsel een algemeenen regel maakte. De al of niet waarschijnlijkheid van deze voorstelling moge hier buiten beschouwing gelaten worden; maar het is in allen gevalle een feit, dat er moeilijk mee te rijmen is, dat bij talrijke embryonen van hagedissen, slangen en krokodillen het eerst een zeer duidelijke dwarsbandteekening optreedt, zelfs bij vormen, die

als volwassen dieren een teekening met lengtestrepen vertoonen. Eenige waarnemingen over deze dwarsbandteekening van zoovele reptielen-embryonen mogen hier nader medegedeeld worden.

Een aantal embryonen van *Lygosoma olivaceum*, gedeeltelijk door Dr. L. de Bussy, gedeeltelijk door mijzelve verzameld, stonden mij ten dienste. De geheele romp en staart vertoonen scherp begrensde, breede, donkere, bijna zwarte banden, die met betrekkelijk smalle, witte strooken, zonder pigment in de huid, afwisselen. Ten eerste is weer niet het minste verband te ontdekken tusschen de uitbreiding dezer bandteekening en de metamerie van het overige lichaam. Linker en rechter kant zijn niet symmetrisch, zoodat dikwijls op de middellijn van den rug een donkere band tegen een witten stuit (Fig. 5). Het is evenwel bekend, dat dit geen argument tegen de metamere overeenkomst kan vormen, daar ook de metamere spinale zenuwen en de bloedvaten links en rechts niet altijd geheel symmetrisch liggen. Maar ook het aantal strepen is ongelijk en juist een eigenaardigheid van deze ongelijkheid is van bijzonder belang.

Zooals bekend genoeg is, liggen de embryonen van alle reptielen meer of minder sterk als een spiraal opgerold in het ei en nu vindt men geregeld, dat naar de convexe zijde de donkere banden breeder worden en dan aan het breedste gedeelte zich ten slotte in tweeën splitsen, doordat daarin een verdere korte witte streep optreedt. Hierdoor komen aan de convexe zijde van het embryo eenige banden meer voor, dan aan de concave zijde (Fig. 6).



Fig. 5.



Fig. 6.

Hetzelfde verschijnsel zag ik nu telkens optreden, waar de dwarsgestreepte deelen van het embryonale lichaam in sterke kromming lagen. Zoo bijv. ook weer zeer opvallend aan den staart der embryonen van *Gecko verticillatus*, de bekende Tokkè uit onzen Indischen

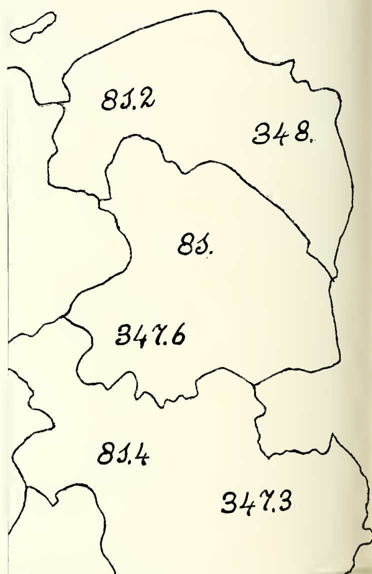
Archipel. Deze staart ligt namelijk bij het embryo zijdelings in een spiraal opgerold, ietwat dorsaalwaarts opgebogen. En ook hier vinden wij dan ook weer, dat aan de vertrale convexe zijkant aanmerkelijk meer dwarsbanden optreden dan aan de concave dorsale zijkant (Fig. 7). Ook aan den staart en romp der krokodillen embryonen treden, zoowals bekend is, dergelijke verschijnselen op.


Fig. 7.

De vraag is nu, waarop berust dit verschijnsel? Ik meen, dat wij ook hier in den rhythmischen huidgroei de verklaring moeten zoeken. Aan de convexe zijde is de groei toch zeker energischer, dan aan de concave zijde, waar het lichaam gedrukt en de huid niet zoo glad gespannen is en zelfs eenigermate in plooien ligt. Of hierbij een onvoldoende voeding aan de concave zijde, veroorzaakt door drukking op de bloedvaten en misschien der zenuwen, in het spel is, zooals door Gust. Tornier [1]) vermoed wordt bij een hieraan analoog geval van pathologisch vervormde slangenembryonen, moge voorloopig in het midden gelaten worden. Hoewel voor het oogenblik het bewijs nog niet geleverd is, dat wij hier, evenals bij de Amphibien met een meer of minder snellen rhythmus in de deelingen der huidcellen te doen hebben, dringt zich toch telkens hierbij de gedachte op, dat wij ook hier in den rhythmischen huidgroei de hoofdoorzaak te zoeken hebben van de bandteekening der huid, die misschien soms met de overige metamerie van het lichaam kan samenvallen, maar in den regel daarvan geheel onafhankelijk is. Of het besluit, waartoe Tornier in zijn boven vermelde verhandeling komt, nl. dat het tenslotte mogelijk zal zijn bij iedere hagedis of slang een deel van haar levenswijze direkt van de teekening van haar lichaam te kunnen aflezen, niet wat al te optimistisch is, zal de toekomst moeten leeren. In de eerste plaats is het nu noodig na te gaan of ook bij de reptielen de sterker gepigmenteerde plaatsen der huid bij de embryonen ook werkelijk overeenkomen met de plaatsen in de opperhuid, waar een krachtiger groei en dus een snellere celdeeling optreedt. Bij Draco volans bleek mij reeds, dat wel is waar dit onderzoek zeer veel bezwaarlijker is, dan bij de Amphibien, maar waarschijnlijk toch mogelijk en ik hoop in staat te zijn in een latere mededeeling nadere gegevens daarvoor te kunnen bijbrengen.

[1]) G. Tornier. l.c. p. 1210.

naten van het hoofd der bevolking



Anatomie — De Heer Bolk biedt eene mededeeling aan: „*Over den Index cephalicus en de absolute Maten van het Hoofd der Bevolking van Nederland.*"

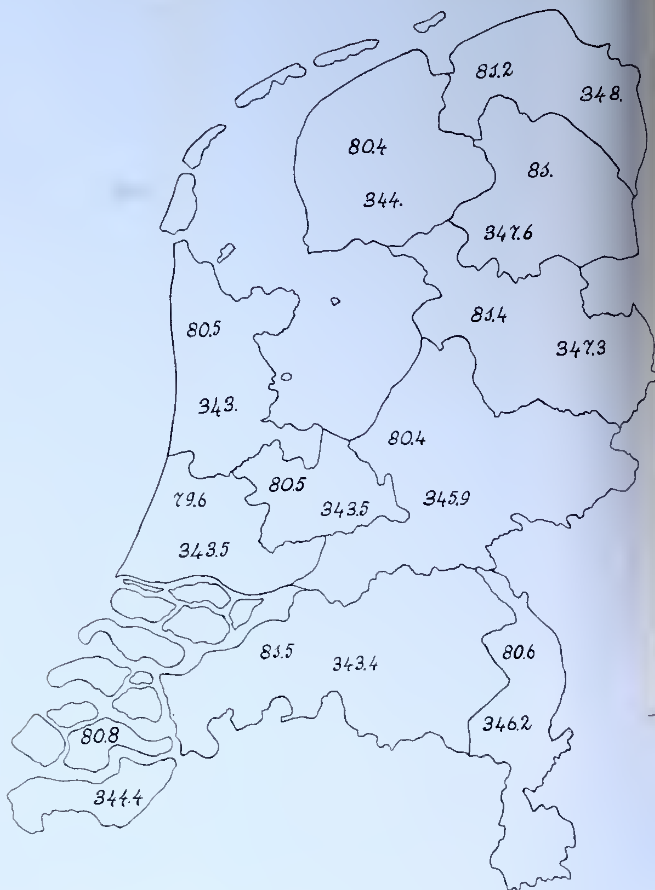
Voor de algemeene anthropologische kenschetsing van een volk of ras, bepaalt men zich gewoonlijk tot de drie volgende kenmerken: de graad van pigmentatie, de lichaamslengte en de verhouding van de grootste lengte van hoofd of schedel tot de grootste breedte, uitgedrukt in een verhoudingsgetal, den zoogenaamden Index cephalicus. Deze wordt berekend volgens de formule $\frac{100 \text{ Breedte}}{\text{Lengte}}$, en daar wel steeds de breedte door de lengte overtroffen wordt, zal de Index cephalicus steeds door een getal kleiner dan 100 worden uitgedrukt. Is het verhoudingsgetal hooger dan 80 dan duidt men zulke hoofden of schedels aan als brachycephaal, is de Index cephalicus lager dan 75, dan spreekt men van dolichocephaal, de daartusschen liggende verhoudingen worden als mesocephaal samengevat. De Index cephalicus — een verhoudingsgetal zijnde — leert niets omtrent de absolute maten van hoofd of schedel, elke waarde van den Index kan bij grooter en kleiner schedels of hoofden voorkomen.

Omtrent de beide eerstgenoemde anthropologische kenmerken onzer bevolking — de graad van pigmentatie, en de lichaamslengte, is door mij vroeger reeds het resultaat van zeer uitvoerige onderzoekingen medegedeeld, zoodat naar deze zijde de kennis van de physische geaardheid onzer bevolking als voldoende kan worden beschouwd. Voor wat het derde kenmerk betreft — den Index cephalicus — was dit tot nu toe nog niet het geval, omdat gegevens hiervoor in voldoende aantal niet zoo gemakkelijk te verkrijgen zijn als die van eerstgenoemde kenmerken. Wel is waar heb ik omtrent den Index cephalicus reeds vroeger gegevens medegedeeld [1]) doch deze berustten nog op een betrekkelijk gering aantal metingen en het daar medegedeelde is dus slechts als voorloopige mededeeling te beschouwen.

Geleidelijk heb ik nu een naar het mij voorkomt voldoende aantal gegevens verzameld, om een eenigszins afgesloten en betrouwbaar

[1]) De Bevolking van Nederland in hare anthropologische samenstelling, in „Gallée, Het Boerenhuis in Nederland en zijn Bewoners", Utrecht 1909.

L. BOLK: „Over den Index cephalicus en de absolute maten van het hoofd der bevolking van Nederland".



Anatomie — De Heer BOLK biedt eene mededeeling aan: „*Over den Index cephalicus en de absolute Maten van het Hoofd der Bevolking van Nederland.*"

Voor de algemeene anthropologische kenschetsing van een volk of ras, bepaalt men zich gewoonlijk tot de drie volgende kenmerken: de graad van pigmentatie, de lichaamslengte en de verhouding van de grootste lengte van hoofd of schedel tot de grootste breedte, uitgedrukt in een verhoudingsgetal, den zoogenaamden Index cephalicus. Deze wordt berekend volgens de formule $\frac{100 \text{ Breedte}}{\text{Lengte}}$, en daar wel steeds de breedte door de lengte overtroffen wordt, zal de Index cephalicus steeds door een getal kleiner dan 100 worden uitgedrukt. Is het verhoudingsgetal hooger dan 80 dan duidt men zulke hoofden of schedels aan als brachycephaal, is de Index cephalicus lager dan 75, dan spreekt men van dolichocephaal, de daartusschen liggende verhoudingen worden als mesocephaal samengevat. De Index cephalicus — een verhoudingsgetal zijnde — leert niets omtrent de absolute maten van hoofd of schedel, elke waarde van den Index kan bij grooter en kleiner schedels of hoofden voorkomen.

Omtrent de beide eerstgenoemde anthropologische kenmerken onzer bevolking — de graad van pigmentatie, en de lichaamslengte, is door mij vroeger reeds het resultaat van zeer uitvoerige onderzoekingen medegedeeld, zoodat naar deze zijde de kennis van de physische geaardheid onzer bevolking als voldoende kan worden beschouwd. Voor wat het derde kenmerk betreft — den Index cephalicus — was dit tot nu toe nog niet het geval, omdat gegevens hiervoor in voldoende aantal niet zoo gemakkelijk te verkrijgen zijn als die van eerstgenoemde kenmerken. Wel is waar heb ik omtrent den Index cephalicus reeds vroeger gegevens medegedeeld [1]) doch deze berustten nog op een betrekkelijk gering aantal metingen en het daar medegedeelde is dus slechts als voorloopige mededeeling te beschouwen.

Geleidelijk heb ik nu een naar het mij voorkomt voldoende aantal gegevens verzameld, om een eenigszins afgesloten en betrouwbaar

[1]) De Bevolking van Nederland in hare anthropologische samenstelling, in „GALLÉE, Het Boerenhuis in Nederland en zijn Bewoners", Utrecht 1909.

beeld te kunnen ontwerpen omtrent de hoegrootheid van den Index cephalicus der Nederlandsche bevolking in haar geheel. Het was daartoe natuurlijk een eisch om de maten van het hoofd te verzamelen van een voldoend aantal personen uit elke provincie, en bovendien uit zooveel mogelijk verschillende gedeelten van elke provincie. Mijn bemoeienissen hebben er nu toe geleid dat ik ten slotte beschik over de gegevens van 9975 mannelijke inwoners van Nederland, die naar de provincies als volgt zijn verdeeld:

Groningen 290, Friesland 768, Drenthe 460, Overijsel 467, N.-Holland 1326, Z.-Holland 1495, Gelderland 1379, Utrecht 430, Zeeland 1243, N. Brabant 883, Limburg 1243. Deze aantallen, hoewel nogal uiteenloopend, zijn, althans voor het opstellen van provinciale gemiddelden, wel als voldoende te beschouwen.

Men is gewoon in de anthropologische literatuur met betrekking tot het hoofd, zich te bepalen tot mededeeling der gemiddelde waarde van den Index cephalicus van eenige bevolkingsgroep, en van het numeriek voorkomen der verschillende waarden waaruit het gemiddelde van den index berekend is. Doch zooals reeds opgemerkt, de Index cephalicus is een verhoudingsgetal, en omtrent de absolute afmetingen van hoofd of schedel leert dit getal dus niets. Toch komt het mij voor, dat, evenals dit met de lichaamslengte het geval is, ook de absolute maten van het hoofd, van anthropologische zijde meer waardeering verdienen, dan zij tot nu genieten, omdat zij toch een indruk kunnen geven van de grootte van het hoofd. Wanneer men toch van een bevolkingsgroep vaststelt de som van de gemiddelde lengte en breedte van het hoofd, dan heeft men daarin een gegeven, dat, wel is waar onvolledig, maar toch bij benadering een maatstaf is voor de grootte van het hoofd. En deze maatstaf is zelfs betrouwbaarder dan die voor den omvang van het hoofd, daar bij de bepaling van dezen altijd de individueel wisselende dikte der beharing medegerekend wordt, hetgeen bij de bepaling van lengte en breedte niet het geval is. Ik ben dan ook van meening dat men in den som van lengte en breedte der hoofden, een eenigszins betrouwbaar gegeven bezit, om door vergelijking de vraag te beantwoorden, of de hoofden der bewoners van de verschillende provincies gemiddeld even groot zijn, dan wel in dit opzicht onderling verschillen. Ook naar deze richting heb ik mijne gegevens verwerkt en ga nu over tot de mededeeling van de resultaten dezer onderzoekingen.

Men leert deze resultaten in hoofdzaak kennen, uit de aan deze verhandeling toegevoegde kaart. In elke provincie zijn twee getallen geplaatst. Het meer „noordelijk" staande getal leert den gemiddelden

Index cephalicus kennen der personen uit de betreffende provincie gemeten; het „zuidelijke" cijfer betreft de som van de gemiddelde absolute lengte en breedte van het hoofd dezer personen. Beide getallen zijn dus provinciale gemiddelden. Dit geldt echter niet voor de getallen in de provincies Noord- en Zuid-Holland. De hierin vermelde getallen hebben slechts betrekking op de gemetenen dezer provincies, na aftrek der in Amsterdam en Rotterdam woonachtigen. Hiervan zullen de gemiddelden in 't bijzonder worden vermeld, waaruit blijken zal, waarom zij voor de berekening van het provinciale gemiddelde uitgesloten werden.

Beginnen wij nu met de beschouwing van den Index cephalicus. De waarde hiervan werd als volgt gevonden in de verschillende provincies:

Provincie	Index cephalicus	Aantal gemetenen
Groningen	81.2	290
Drenthe	81.—	460
Overijsel	81.4	467
Friesland	80.4	768
N. Holland	80.5	736
Utrecht	80.5	430
Gelderland	80.4	1379
Z. Holland	79.6	1239
Zeeland	80.8	1243
N. Brabant	81.5	883
Limburg	80.6	1234
Amsterdam	79	590
Rotterdam	79.2	256

In deze tabel zijn tevens reeds medegedeeld de getallen op Amsterdam en Rotterdam betrekking hebbend, deze gegevens blijven echter voorloopig buiten bespreking.

Uit het bovenstaande staatje blijkt, dat, de geringe geographische uitbreiding van ons land in aanmerking genomen, de waarde van den Index cephalicus nog al wisselt, daar deze schommelt tusschen de beide uitersten 79.6 (Z. Holland) en 81.5 (N. Brabant).

Vergelijkt men nu de provinciale gemiddelden onderling dan is

63

een zekere regelmatigheid in de variabiliteit niet te miskennen. Een min of meer bijeenbehoorende groep wordt gevormd door de drie noord-oostelijke provinciën: Groningen, Drenthe en Overijsel, waarin de Index cephalicus de waarde 81 bereikt of overschrijdt.

Aan dit noord-oostelijke gebied zou nog toe te voegen zijn de zoogenaamde Achterhoek van Gelderland, vanwaar 313 personen gemeten zijn met een gemiddelden Index cephalicus van 81.1. Dit noord-oostelijk deel onzer bevolking vormt ook, zooals bekend, linguistisch en ethnologisch een meer samenhoorend geheel, het is het saksische element onzer bevolking, dat zich dus door een hoogeren Index cephalicus, dat is dus door meerdere rondhoofdigheid kenmerkt.

Een tweede groep omvat de provinciën Friesland, N. Holland, Utrecht, Gelderland en Z. Holland, waarin de Index cephalicus opvallend gelijkwaardig is, met uitzondering van Z. Holland, waarin een betrekkelijk sterke daling voorkomt. Hierbij moet opgemerkt worden, dat ook het gemiddelde voor Gelderland lager zijn zoude, wanneer de bevolking van den „Achterhoek" — met een eigen Index van 81.1 — buiten rekening gelaten was.

In het voorschreven gedeelte van ons land bedraagt de Index hoogstens 80.5, de bevolking is hier dus iets meer langhoofdig dan die van het noord-oostelijk deel van ons land. Het sterkst komt dit in de provincie Z. Holland tot uiting, waarvan de bewoners het minst rondhoofdig onzer bevolking zijn.

Het hierbedoelde gebied van ons land is dat, waarin het friesche element onzer bevolking overweegt, en dat zich dus tegenover het saksische door zijn grootere langhoofdigheid kenmerkt.

De drie zuidelijke provincies, die, blijkens mijn desbetreffende onderzoekingen een samenhangend geheel vormen wat betreft den graad van pigmentatie der bevolking, doen zulks niet ten opzichte van den Index cephalicus. In Noord-Brabant bereikt de index de hoogste in ons land voorkomende waarde, n.l. 81.5, waaruit blijkt dat hier het meest rondhoofdige deel onzer bevolking woont. Limburg en Zeeland, stemmen met een slechts gering verschil met elkander overeen, en naderen meer de verhouding die in de westelijke provincies voorkomen. In verband met den hoogen graad van pigmentatie wijzen deze feiten er op dat de bevolking een zeer gemengde zijn zal. Trouwens dit is reeds voor de provincie Zeeland gemakkelijk aan te toonen. Terwijl toch voor de geheele provincie de Index cephalicus 80.8 bedraagt, daalt dit getal voor wat Walcheren betreft tot 79.9. De bevolking van het meest westelijke der Zeeuwsche eilanden behoort dus tot een meer langhoofdig type, dan die van

het overige deel dezer provincie. Dit verschijnsel staat niet op zichzelf. Ook voor de provincies Noord- en Zuid-Holland blijkt dat de bevolking van de kustdorpen en den duinzoom een meer lang en smal hoofd hebben dan de meer landwaarts in wonende bevolking.

Ik heb hiervoor medegedeeld, dat voor de berekening van den Index cephalicus der provincies Noord- en Zuid-Holland, de bevolking van Amsterdam en Rotterdam buiten beschouwing gelaten is. Dit is geschied, omdat de bewoners dezer steden een gemiddeld lager index hebben dan de bevolking van het platteland. En omdat het aantal dier gemeten stedelingen, een niet onaanzienlijk onderdeel is van dat der provincie in haar geheel, zou de waarde van het provinciale gemiddelde te zeer den invloed van dit stedelijk gemiddelde ondergaan. Vandaar dat ik deze stedelingen bij het vaststellen van het provinciale gemiddelde buiten beschouwing liet.

Het index-verschil tusschen de bevolking der beide steden en der provincie waarin deze steden gelegen zijn, is reeds uit vorenstaande tabel af te lezen, en moge ten overvloede nog uit onderstaande tabel blijken:

Noord-Holland	Platteland	80.5
	Amsterdam	79.—
Zuid-Holland	Platteland	79.6
	Rotterdam	79.2

Een vergelijking dezer indices leert dat de bevolking onzer beide grootste steden een relatief smaller hoofd heeft dan de omwonende bevolking, en dat, voor wat Amsterdam betreft dit verschil zelfs aanzienlijk is te noemen. Dit feit is niet nieuw, het is reeds sinds lang bekend, dat in 't algemeen een stadsbevolking tot een meer langhoofdig type behoort dan de plattelands-bevolking, en blijkens de bovenstaande getallen geldt deze regel ook voor de steden Amsterdam en Rotterdam.

Voor zoover ik over een voldoend aantal gegevens beschikte heb ik nagegaan, in hoeverre dit feit ook voor steden van geringer omvang geldend was. En dat dit inderdaad het geval is moge blijken uit onderstaande gegevens voor de steden Utrecht, Arnhem en Haarlem.

Utrecht (provincie)	80.5
Utrecht (stad)	79.1
Gelderland	80.4
Arnhem	79.4
N. Holland	80.5
Haarlem	79.4

Wanneer men aan deze gegevens toevoegt de boven voor Amsterdam en Rotterdam medegedeelden, dan blijkt dat in de genoemde steden de Index cephalicus schommelt tusschen 79 en 79.4, en dat is betrekkelijk ver beneden de provinciale gemiddelden. De stedeling vertoont dus, wat de verhoudingen zijner hoofdmaten betreft, een eigen type tegenover de landelijke bevolking en dit type treedt reeds te voorschijn bij steden van een betrekkelijk bescheiden omvang. Wij bepalen ons er toe hier dit feit te konstateeren, zonder op de beteekenis ervan, of op de theoriën die hierover opgesteld zijn in te gaan.

Gaan wij nu over tot de beschouwing van de tweede groep van getallen, die op de bijgevoegde kaart in de provincies vermeld zijn, en die betrekking hebben op absolute maten van het hoofd. Het getal toch geeft aan de som van de grootste lengte en grootste breedte van het hoofd. Deze getallen zijn tot zekere hoogte bruikbaar om een benaderend antwoord te geven op de vraag of gemiddeld het hoofd van eenig deel onzer bevolking grooter of kleiner is dan dat van het overige gedeelte.

De uitkomsten voor de verschillende provincies zijn neergelegd in de volgende tabel, waarin voor elke provincie, uitgedrukt in millimeters is aangegeven de gemiddelde grootste lengte, breedte en de som van beide waarden. De gegevens van Amsterdam en Rotterdam zijn weder voor de vaststelling van het provinciale gemiddelde buiten beschouwing gelaten, deze worden afzonderlijk medegedeeld.

Provincie	Lengte	Breedte	Som
Groningen	192	156	348
Friesland	190.6	153.4	344
Drenthe	192	155.6	347.6
Overijsel	191.4	155.9	347.3
N. Holland	190	153.—	343.—
Z. Holland	191.2	152.3	343.5
Utrecht	190.3	153.2	343.5
Gelderland	191.7	154.2	345.9
Zeeland	190.4	154.—	344.4
N. Brabant	189.2	154.2	343.4
Limburg	191.7	154.5	346.2

Vergelijkt men de gegevens in de laatste rij met elkander, dan

blijkt in de eerste plaats dat het verschil tusschen de hoogste en de laagste waarde opmerkelijk gering is. De laagste waarde werd gevonden in Noord-Holland, waar de som van de gemiddelde lengte en breedte van het hoofd 343 m.M. bedraagt, terwijl Groningen met een bedrag van 348 m.M. de hoogste in de reeks is. Het grootste verschil bedraagt dus slechts 5 mM. Dit verschil is zoo gering dat men geneigd zou zijn er geen beteekenis aan toe te kennen, ware het niet dat een blik op de kaart leert, dat er een bepaalde regelmatigheid in de verschillen der provinciale gemiddelden niet te ontkennen valt. Vergelijkt men toch de gegevens op de kaart dan blijkt, dat zonder uitzondering de oostelijke provincies een hooger somgemiddelde aanwijzen dan de westelijke. Met andere woorden, al is de toeneming gering, toch is het onmiskenbaar, dat in de richting van de Oostgrens van ons land de hoofden grooter worden, voor zoover namelijk deze grootte door de som van lengte en breedte van het hoofd uitgedrukt kan worden. Dit moge blijken uit de volgende tabel, waarin de oostelijke en westelijke provincies naast elkander gerangschikt zijn.

Noord-Holland	343	Groningen	348
Zuid-Holland	343.5	Drenthe	347.6
Utrecht	343.5	Overijsel	347.3
Zeeland	344.4	Limburg	346.2

Aan de tweede rij zou nog kunnen worden toegevoegd de Achterhoek van Gelderland met een gemiddelde van 346.2.

De tegenstelling tusschen de twee rijen is naar 't mij voorkomt te regelmatig om hieraan elke beteekenis te ontzeggen. Zoekt men nu naar eenig verband met de ethnologische elementen onzer bevolking, dan blijkt dat het gemiddelde kleiner is, daar waar het Friesche element sterk vertegenwoordigd is, terwijl het saksische element zich door een hooger gemiddelde kenmerkt. Zeer opmerkelijk is in dit opzicht het verschil tusschen de bevolking van Friesland (344 m.M.) en Groningen (348 m.M.).

Vraagt men nu welke van de beide maten tot dit verschil in somgemiddelde heeft bijgedragen, dan blijkt uit de desbetreffende tabel, dat van de oostelijke bevolking zoowel de lengte als de breedte van het hoofd gemiddeld grooter is, hetgeen ten overvloede uit het onderstaande overzicht blijkt.

Gemiddelde hoofdlengte.

Groningen	192	Friesland	190.6
Drenthe	192	N.-Holland	190.—
Overijsel	191.4	Z.-Holland	191.2
		Utrecht	190.3

Gemiddelde hoofdbreedte.

Groningen	156	Friesland	153.4
Drenthe	155.6	N.-Holland	153.
Overijsel	155.9	Z.-Holland	152.3
		Utrecht	153.2

Hoewel dus beide maten bij de bevolking van het noordoostelijk gebied van ons land gemiddeld grooter zijn, is het verschil tusschen de breedtematen aanzienlijker dan dat tusschen de lengtematen. Bij de vergrooting van het hoofd in oostelijke richting neemt dus de breedtemaat meer toe dan de lengtemaat. Dit heeft dus tengevolge dat het hoofd ronder wordt en de waarde van den Index cephalicus stijgt. Hetgeen dan ook hiervoor, in 't eerste deel dezer mededeeling, is vastgesteld.

Ten slotte zullen wij nog de vraag beantwoorden: hoe verhoudt zich, met betrekking tot de absolute maten de bevolking onzer beide grootste steden, tegenover de omwonende plattelandsbevolking?

Voor wat Amsterdam betreft konden de volgende gemiddelden worden vastgesteld: Hoofdlengte 191.5, Hoofdbreedte 151.3. Vergelijkt men deze getallen met die der provincie N. Holland, (190 resp. 153), dan blijkt dat van de bevolking van Amsterdam het hoofd gemiddeld langer en smaller is dan van de bevolking van het platteland. Hierdoor wordt de zooveel lager Index cephalicus der stadsbevolking (79.— tegen 80.5) veroorzaakt.

Voor wat Rotterdam betreft vond ik de volgende gemiddelden: Lengte 190, Breedte 150.5. Vergelijkt men deze maten met die van het platteland (191.2 resp. 152.3) dan blijkt het dat voor de bevolking van deze stad, niet alleen de breedte, maar ook de lengte geringer is. In beide richtingen is dus het hoofd kleiner, een feit dat eigenaardiger wijze ook voor de steden Utrecht en Arnhem geldt, zooals uit onderstaande gegevens blijkt:

Utrecht	Lengte	Breedte
Platteland	190.3	153.2
Stad Utrecht	190	150.6
Gelderland		
Platteland	191.7	154.2
Arnhem	190.—	151.5

Voor wat de steden Rotterdam, Utrecht en Arnhem betreft, is dus het hoofd korter en smaller, in 't algemeen dus kleiner, dan dat der omwonende bevolking. Daar de verschillen tusschen de breedtematen, grooter zijn dan die tusschen de lengtematen, wordt de Index cephalicus der stadsbevolking lager dan die van het platteland.

Physiologie. — De Heer EIJKMAN biedt een mededeeling aan van den Heer J. J. VAN LOGHEM: „*Identiteit der bloedverterende en gelatine vervloeiende bacterie-werkingen.*"

(Mede aangeboden door den Heer PEKELHARING).

Bij onderzoekingen over het onderscheiden der zoogenaamd specifieke El-Torvibrionen ten opzichte van choleravibrionen verkreeg ik als uitkomst van meer algemeene strekking een scherpere bepaling van het begrip „haemolyse" [1]). Door de erkenning n.l. dat de veranderingen van bloed door bacteriën van uiteenloopenden aard kunnen zijn heb ik voorgesteld onder *haemolyse* slechts te verstaan het doen *uittreden van bloedkleurstof* uit de roode bloedlichaampjes; daartegenover stelde ik dan de *vertering* van bloedsbestanddeelen door bacteriën, die ik als *haemo-digestie* aanduidde.

Onderzoekingen van anderen (GREIG [2]), LOWY [3]), FLU [4]), KRAUS [5]), SOPHIE WOLLMAN [6])) hebben de praktische beteekenis hiervan voor de onderkenning van choleravibrionen aangetoond. BAERTHLEIN [7]) wees op de noodzakelijkheid van een juiste onderscheiding dezer begrippen ook bij andere bacteriën, terwijl SNAPPER [8]) naar aanleiding van zijn onderzoekingen over de ontleding van bloedkleurstof in het darmkanaal zich met het wezen van het verteringsproces nader heeft beziggehouden.

Als bijdrage tot de kennis van laatstgenoemd vraagstuk moge ook het volgende dienen.

Destijds heb ik reeds de vraag geopperd of de haemo-digestieve eigenschap van den cholera-vibrio identisch is met diens kollolytisch vermogen en ik heb verschillende feiten genoemd die op de mogelijkheid hiervan wijzen.

---

1) Centralbl. f. Bakt. Ie Abt. Orig., deel 57, 1911, 67, 1913, en 70, 1913; Ned. Tijdschr. v. Geneeskunde, 1915, II, 22.

2) Indian Journal of medical research, deel 2, 1914.

3) Centralblatt. f. Bakt., I, Orig., deel 75, 1915.

4) Geneeskundig Tijdschr. v. Nederlandsch Indië, deel 53, 1913.

5) Die Cholera asiatica und die Cholera nostras, 1914 (met BUSSON).

6) Wiener klinische Wochenschrift 1917.

7) Centralbl. f. Bakt., I, Orig., deel 74, 1914.

8) Ned. Tijdschr. v. Geneesk. 1918, II, 11.

1. Zijn beide eigenschappen vergankelijk en gaat haar afneming bij een bepaalden stam evenwijdig.

2. Zoowel het proces der haemodigestie als dat der vervloeiïng van gelatine wordt geremd door het optreden van zuur in de voedende middenstof.

3. De denkbeeldige gelatine-vervloeiingskring, dien men zich met behulp van EIJKMAN's gelatine-streep-methode [1]) kan construeeren valt wel is waar niet samen met den haemodigestie-kring in de bloedagarplaat; doch op oxy-haemoglobine platen naderen zij elkander reeds sterk.

4. De stammen die sterk haemodigestief zijn verteren ook krachtig caseïne; de identiteit van het caseïne-verterend en het gelatine-vervloeiend ferment is destijds door EIJKMAN met de gelatine-streep-methode zeer waarschijnlijk gemaakt.

SNAPPER's vondst dat de bloedvertering in bloed-gal-agar zooveel vlugger verloopt dan in bloed-agar was voor mij aanleiding mijn destijds uitgesproken onderstelling opnieuw te toetsen, en het onderderzoek van de ontleding van bloedkleurstof bij andere bacteriën uit te breiden.

Ik mag eraan herinneren dat, zooals SNAPPER ter bevestiging van mijn vroeger spectroskopisch onderzoek nader aantoonde, het ontstaan van den groenachtigen en helderen kring rondom de kolonies van een haemo-digestieven cholera-vibrio op de bloed-agar-plaat, inderdaad op omzetting van de bloedkleurstof berust: eerst ontstaan haematine-achtige lichamen, die bij voortzetting van de proef verder ontleed worden. Dit openbaart zich ook in het afnemen van de groenachtige kleur in de nabijheid van de streep-cultuur, terwijl daar ter plaatse de pyridine-chromogeen reactie ook langzamer tot stand komt dan op grooteren afstand van de cultuur.

Ook op oxy-haemoglobineplaten op welke, zooals ik reeds vroeger aangaf, door de zones van verschillende kleur het verloop van de vertering der bloedkleurstof met het bloote oog is te volgen, kan men met behulp van pyridine en zwavelammonium het verder ontleed zijn der haematine duidelijk aantoonen. Op de bloedgalagar-plaat ondervindt de cholera-vibrio bij de vertering van bloedkleurstof krachtigen steun.

---

[1]) De gelatine-streepmethode wordt uitgevoerd door met een platinaoog streepjes van gesmolten gelatine tot in de nabijheid van de cultuur op de agar-plaat te brengen. De gelatine wordt dan bij gewone kamertemperatuur vast; men kan dan nagaan tot op welken afstand van de cultuur het gelatinestreepje (na eenigen tijd, bij 22° C. b.v.) door de fermentwerking van de cultuur verdwijnt.

Bijgaande tekstfiguren geven aan, hoe men zich op deze wijze den gelatine-vervloeiingskring kan construeeren. (In Fig. I b.v. de wit-gestippelde lijn).

Door de inwerking van de gal op het bloed is de roode bloedkleurstof niet slechts uitgetreden (evenals bij de oxyhaemoglobineplaat) doch bovendien tot haematine-achtige stoffen omgezet. Het ontledingsproces is dus reeds een eindweegs op gang als de cholera-vibrio zijn inwerking begint, die zich dan ook openbaart in de snelle vorming van een breeden helder doorschijnenden en kleurloozen kring rondom de streepcultuur als uitdrukking van zijn haemodigestief vermogen.

Zelfs choleravibrionen die uiterst traag inwerken op de bloedagarplaat, zijn op de bloedgalplaat tot duidelijke kringvorming instaat.

Deze kringvorming van den cholera-vibrio op de bloed-gal-agarplaat heb ik getoetst met de gelatine-streep-methode en vergeleken met de kringen op bloedplaten en caseineplaten.

Het resultaat van deze proeven, die ik met verscheidene versche en oude cholerastammen van zeer uiteenloopend haemodigestief vermogen heb uitgevoerd, is in bijgaande teekeningen half-schematisch voorgesteld.

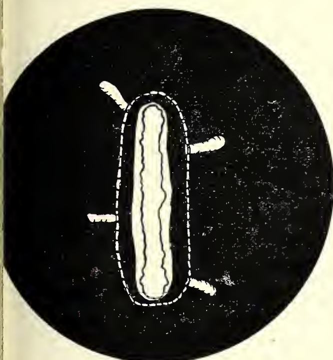


Fig. 1.

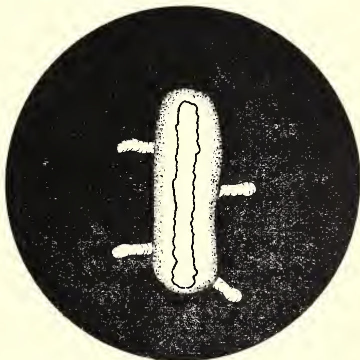


Fig. 2.

Fig. 1. Op de bloedagarplaat ligt de denkbeeldige (wit-gestippelde) gelatine-vervloeiingskring een eindweegs buiten den kring der haemodigestie.

Fig. 2. Op de oxy-haemoglobineplaat naderen de zones elkander zeer duidelijk; in sommige gevallen (zooals de teekening aangeeft) is er reeds een aanduiding van omzetting waarvan de grens samenvalt met den kring der gelatine-vervloeiing.

Fig. 3. *Op de bloed-gal-agar-plaat vallen de kringen van verdere bloedkleurstof-omzetting en gelatine-vervloeiing geheel samen,* een

toestand die geheel overeenstemt met dien op de caseine-plaat. (Fig. 4.).

Hiermede is dus de identiteit van bloedkleurstof-verterend, caseine-verterend en gelatine-vervloeiend ferment van den cholera-vibrio nader bevestigd.

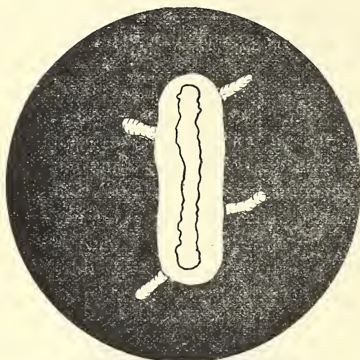


Fig. 3.

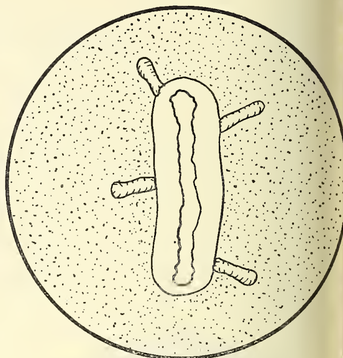


Fig. 4.

De bloed-gal-agarplaat geeft boven de bloed-agarplaat nog dit voordeel dat het proces der haemolyse daarop niet tot uiting komt. Men is dus in staat bij organismen die zoowel haemolytisch als haemodigestief zijn deze eigenschappen gescheiden te onderzoeken.

Op deze wijze was het mij mogelijk ook binnen de groep der Proteus-bacteriën haemodigestie en gelatine-vervloeiing te vergelijken.

Alle Proteusstammen waarover ik beschik (n.l. eenige indolvormende vertegenwoordigers van *Bacterium vulgare Hauseri*, den eveneens indolvormenden *Proteus* X_{19} van Weil en Félix, voorts verscheidene vertegenwoordigers van de door mij als afzonderlijke soort onderscheiden *Bacterium-anindologenes*) zijn *haemolytisch*, d.w.z. vormen een kring op bloedagar en doen in bloed-bouillon de bloedkleurstof uittreden.

Zij vervloeien echter niet alle gelatine. De an-indologene stam Pneumaturie, die 16 jaar geleden krachtig gelatine vervloeide, heeft dit vermogen sinds lang verloren. *Deze stam is de eenige die op de bloedgal-agarplaat geen kring vormt.* Aan dit argument voor de opvatting dat ook binnen de Proteus-groep bloedkleurstof-vertering en gelatine-vervloeiing door hetzelfde ferment geschiedt, zijn dan nog de feiten toe te voegen dat alleen de niet-haemodigestieve Proteus-stam de caseine niet verteert, de anderen wel; en dat de vervloeiings-

kringen met de gelatine-streep-methode te construeeren met de haemodigestieve kringen op de bloedgal-plaat samenvallen.

Voorts vermeld ik hier nog proeven met *B. prodigiosus*, een gelatine-vervloeienden *coccus* uit de lucht, *B. anthracis*, *Vibrio dunbar*, alle haemodigestief en de gelatine vervloeiend, tegenover *B. typhi*, *coli*, *B. paratyphi* A. en B., *B. pseudo-tuberculosis rodentium*, *B. dysenteriae* SHIGA en FLEXNER, die geen kring op de bloedgalplaat maken en de gelatine ook niet doen vervloeien. Ook deze gezamenlijke uitkomst pleit voor de identiteit der bedoelde werkingen.

Een punt wil ik nog aanroeren; reeds vroeger heb ik er op gewezen dat men bij een organisme waarvan caseinekring en gelatinekring elkander op den eenen voedingsbodem volkomen dekken, op een anderen voedingsbodem soms hun congruentie ziet opgeheven worden; heeft men glycerine toegevoegd aan de caseineplaat waarop men den cholera-vibrio ent, dan zal de denkbeeldige gelatine-vervloeiingskring een eindweegs binnen den kring van caseine-vertering blijven.

Zoo nam ik ook waar dat bij een uit de lucht geisoleerden sterk haemodigestieven coccus de kring van gelatine-vervloeiing nog iets grooter was dan die der haemodigestie (op bloedgalplaat). Uit de genoemde experimenteele ervaring van vroeger blijkt dat hierin geen argument ligt tegen de identiteit der haemodigestieve en kollolytische bacteriewerking.

Tenslotte mag ik doen opmerken dat uit deze onderzoekingen blijkt dat zoowel de bloedgal-plaat als de caseineplaat kunnen dienen ter vervanging van de bouillon-gelatine bij de determinatie van een bacterie; dit is een voordeel bij het werken in tropische kuststreken waar het gebruik van met gelatine samengestelde voedingsbodems door de hoogere temperatuur der lucht aan bezwaren onderhevig is.

Amsterdam, Maart 1920.

Instituut voor tropische hygiene, afdeeling van het Koloniaal Instituut.

Physiologie. — De Heer I. K. A. WERTHEIM SALOMONSON biedt eene mededeeling aan van den Heer S. DE BOER over: „*Hartwoelen*". (Eerste mededeeling).

(Mede aangeboden door den Heer A. A. HIJMANS VAN DEN BERGH).

I.

Het was me reeds in 1914 opgevallen, dat na één inductieprikkel, toegediend aan de kamer, herhaaldelijk woelen van deze hartafdeeling ontstond. Ik heb toen dit verschijnsel niet verder vervolgd, omdat ik destijds de electrogrammen der extra-systolen en der postcompensatoire systolen nader bestudeerde.

Toen ik evenwel mijn alternans-onderzoekingen bij het ontbloede kikkerhart voortzette door middel van extraprikkeling, zag ik zoo dikwijls na het toedienen van één inductieslag op de kamer het woelen optreden, dat ik niet kon nalaten nader de verhoudingen te bestudeeren, waaronder dit woelen te voorschijn kwam. Het bleek hierbij, dat alleen dan na één inductieprikkel woelen van de kamer optrad, wanneer deze werd aangewend direct na afloop van het refractaire stadium, dat gepaard gaat met de onmiddellijk voorafgaande systole. Dit wordt duidelijk toegelicht door de curven van Fig. 1, die $^1/_2$ uur na 't ontbloeden bij een gesuspendeerd kikkerhart werden geregistreerd [1]). Op de bovenste rij curven werd bij 1, korten tijd na afloop van het refractaire stadium van de kamer een inductieprikkel aan de basis ventriculi toegediend.

Kamerwoelen was het gevolg, dat in de snaarcurve tot uiting kwam in onderling geheel ongelijke uitslagen, waarvan het tempo zeer onregelmatig was. Dergelijke resultaten werden verkregen bij 2, 6 en 8.

We zien, dat de postundulatoire pauze, die na het woelen, bij 6 opgewekt, duidelijk voor den dag kan komen, ook geheel kan ontbreken (na 2). Na 3 wordt door den extraprikkel een extrasystole geinterpoleerd, een verschijnsel, dat bij langzamen hartslag kan voorkomen, zooals voor 't eerst door TRENDELENBURG werd aangetoond. De prikkel werd hier op een veel later tijdstip der kamerperiode aangewend (tegen 't einde van den T-uitslag) zoodat een volledig gecoördineerde extrasystole het gevolg was. Evenzoo ontstaat

[1]) Bij deze en de verdere opnamen bevond zich een onpolariseerbare afleidingselectrode op de boezems en een op de kamerpunt. De spanning van de snaar was in alle opnamen een zoodanige, dat 1 mV. een uitslag van $1^1/_2$ mM. veroorzaakte.

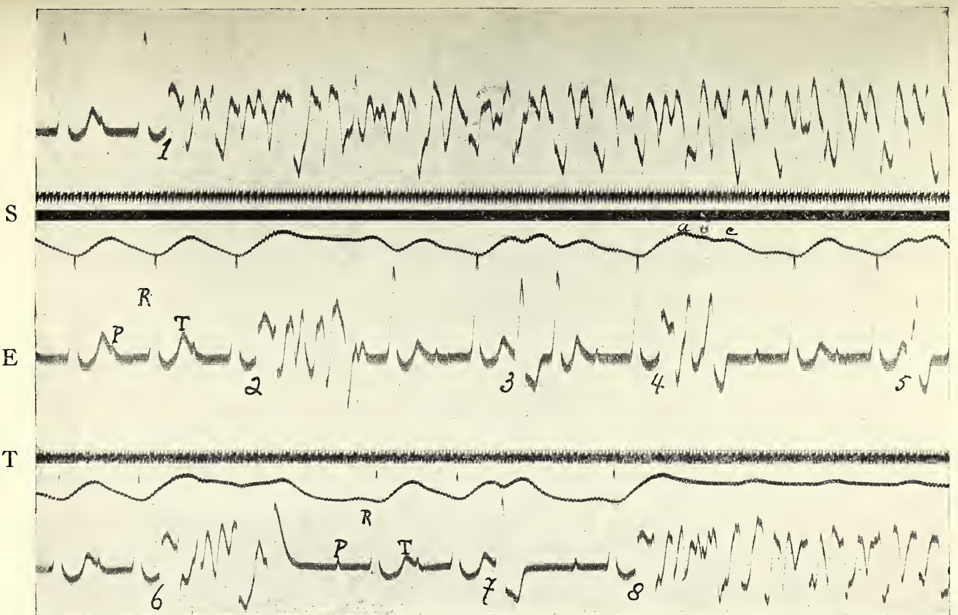


Fig. 1.

bij 7 een volledige extrasystole, daar ook hier de prikkel op een later tijdstip werd toegediend. Hierop werd bij mijn groot aantal experimenten (bij meer dan 100 kikkers verricht) geen enkele uitzondering gevonden.

Terwijl ik alleen kamerwoelen kon doen ontstaan door een extraprikkeling in het allereerste begin der prikkelbare periode, verkreeg ik steeds een volledig gecoördineerde extrasystole, wanneer de prikkel met dezelfde sterkte en terzelfder plaatse op een later tijdstip der prikkelbare periode werd aangewend.

Op het kortdurend delirium, dat na den extraprikkel bij 4 ontstond, kom ik hierna nog terug.

Fig. 2 toont aan, dat gedurende een experiment eerst de metabole toestand van de kamerspier voldoende moet verslechteren, vóórdat delirium kan worden opgewekt. Op de bovenste rij werd 15 minuten na de ontbloeding tweemaal een prikkel aan de kamerbasis toegediend (bij 1 in het begin, bij 2 op het midden van de afdalende lijn van den *T*-uitslag). In beide gevallen ontstond een volledige extrasystole van de kamer. De tweede rij curven werd $^1/_2$ uur na 't ontbloeden geregistreerd en nu wordt bij 3 even voor het midden van de afdalende lijn van den *T*-uitslag een extraprikkel toegediend aan de kamerbasis. Hoewel de prikkel nu op een later tijdstip werd aangewend als bij 1, ontstaat nu woelen van de kamer. Nu de algemeene toestand van de kamerspier in den loop van een kwartier verslechterd is, moet een prikkel de kamer op een nog later tijdstip treffen, om een extrasystole te voorschijn te roepen. We zien, dat de electrische uitslagen weer zeer onregelmatig zijn. Korten tijd na afloop van deze opname hield dit woelen spontaan op. Toen ik een paar minuten later weer een prikkel aan de kamer toediende, ontstond een blijvend woelen van de kamer, waarvan ik gedurende $1^1/_2$ uur de volgende opnamen deed (zie Fig. 3). Het begin van het woelen werd helaas niet geregistreerd. De bovenste rij curven werd 5 minuten na den aanvang van 't delirium gefotografeerd. We zien, dat nu de uitslagen evenals in fig. 2 zeer onregelmatig zijn. De 2de rij werd geregistreerd $^3/_4$ uur na het begin van het woelen. Nu is het curvenbeeld geheel veranderd. Er is een zekere regelmaat in de uitslagen tot stand gekomen. Telkens komen tusschen twee grootere drie kleinere uitslagen voor, doch alle 4 opeenvolgende uitslagen zijn onderling ongelijk en het tempo is onregelmatig. Maar deze groepen van 4 uitslagen herhalen zich telkens weer. De onderste rij curven werd $1^1/_2$ uur na 't begin van het woelen opgenomen. Hoewel de uitslagen wel iets veranderd zijn, blijft de regularisatie van het delirium nog voortbestaan. In beide opnamen bevinden de twee op

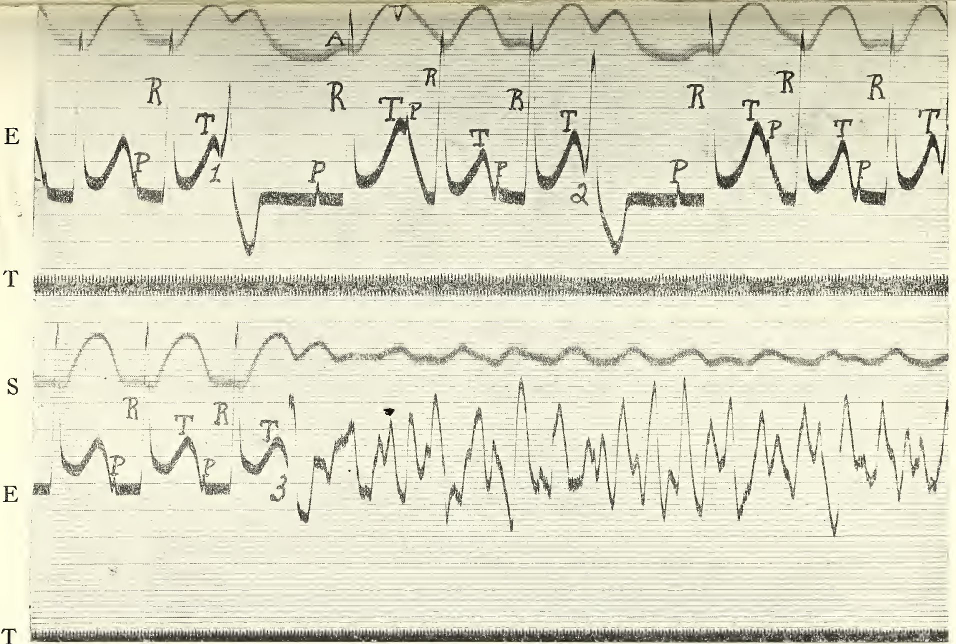


Fig. 2.

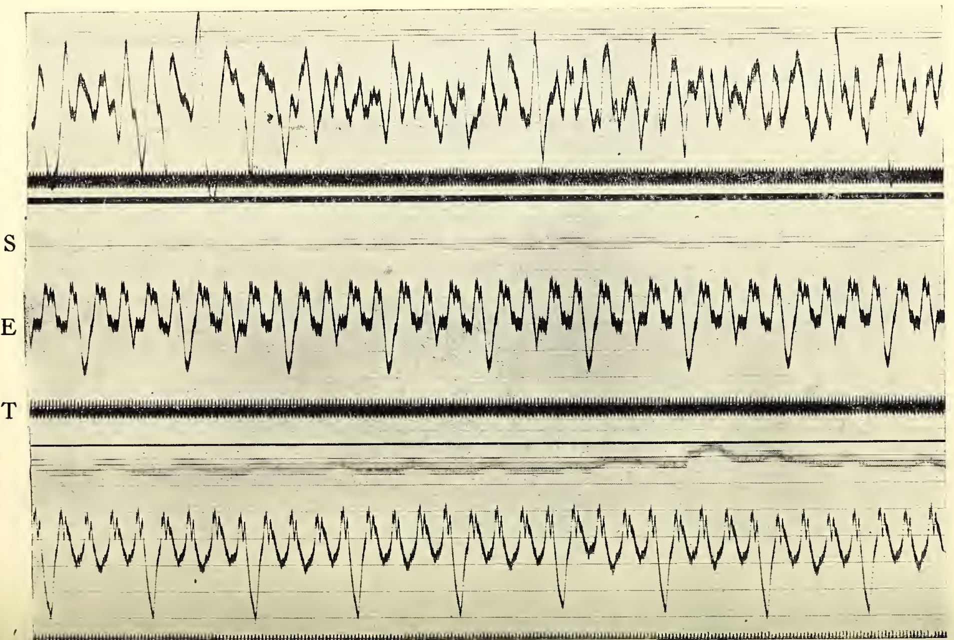


Fig. 3.

elkaar volgende, gelijke uitslagen zich op denzelfden afstand van elkaar. In de suspensiecurven zien we de regelmatige uitslagen van de boezemcontracties (in de onderste rij is de suspensiecurvelijn iets verstoord door een kleine beweging van den kikker). Ook door inspectie nam ik waar, dat de boezems gedurende het woelen doorklopten.

Nog bezit ik 2 opnamen van twee andere kikkerharten, waarbij ook blijvend woelen ontstond na een prikkel. Ook hier waren de uitslagen van de snaar aanvankelijk onregelmatig en ook hier trad later een regularisatie der uitslagen op. In deze opnamen wisselden telkens groote en kleine uitslagen met elkaar af. Ook in deze opnamen bleven de boezems regelmatig doorkloppen.

Beteekenis van de verkregen experimenteele resultaten voor de verklaring van het kamerwoelen.

Voordat ik zal trachten een verklaring te geven voor het kamerwoelen, die van alle vroegere verklaringen geheel verschilt, wil ik nog even kortelijks de hoofdresultaten van dit onderzoek samenvatten. Met nadruk wijs ik er op, dat de kamer alleen dan na een extraprikkel tot woelen is te brengen, als de prikkel direct na afloop van het refractaire stadium wordt aangewend. Het woelen ontstaat nimmer wanneer de prikkel met dezelfde sterkte en terzelfder plaatse later wordt toegediend; dan ontstaat een gewone extrasystole van de kamer.

Aan deze feiten hecht ik groote waarde. De kamer gaat dus alleen dan na een extraprikkel tot woelen over, als de metabole toestand van de kamer slecht is. De metabole toestand is in het begin der prikkelbare periode nog slecht, omdat de kamerspier zoo korten tijd na afloop van de voorafgaande systole nog geen voldoende gelegenheid tot restauratie heeft gehad. Deze slechte metabole toestand van de kamer heeft tot gevolg:

1° dat de contractiliteit van de kamerspier slecht is. Na een extraprikkel ontstaat een kleine contractie van korten duur. *Met deze kortdurende extracontractie gaat een kortdurend refractair stadium gepaard.*

2° dat de geleidbaarheid van den prikkel door de kamer gebrekkig is.

Voor het ontstaan van het delirium zijn deze beide omstandigheden beslissend. Geheel anders zijn deze verhoudingen, als de prikkel op een later tijdstip de kamer treft. Dan is de metabole toestand veel beter, omdat de kamer na de voorafgaande systole langer tijd gehad heeft zich te restaureeren. Dientengevolge zijn de

64

contractiliteit en het geleidingsvermogen veel beter: de prikkel gaat dan snel door de kamer en een behoorlijk gecoordineerde extrasystole is dan het gevolg van een toegedienden prikkel.

Willen we nu het ontstaan van het delirium goed begrijpen, dan moeten we uitgaan van het kortdurend delirium.

In een gedeelte toch van de experimenten duurde het delirium heel kort en bestond uit 2 of 3 uitslagen in 't mechanogram en electrogram. Een voorbeeld hiervan zien we in Fig. 1 (2de rij curven bij 4). We zien hier na den inductieprikkel 3 kleine uitslagen in de suspensiecurve (*a*, *b* en *c*), waaraan electrische uitslagen beantwoorden. Wat beteekent dit nu. Wanneer we 2 à 3 uitslagen voor ons hebben, dan hebben we met een verschijnsel te doen, dat ik reeds vroeger heb beschreven als misvormde kamersystolen en dat in de literatuur bekend is onder den naam kamerperistaltiek. Zulke misvormde kamersystolen komen ook voor na vergiftiging met digitalis [1]). Hier moge ter verduidelijking een rij curven volgen, die bij een kikkerhart 25 minuten na een injectie van 14 druppels digitalis dialysaat onder de dijhuid werd opgenomen (Fig. 4). De eerste kamercurve van de figuur bestaat uit 2 gedeelten; eerst stijgt de suspensiecurve tot een zekere hoogte en in het begin van de dilatatielijn ontstaat een tweede verheffing. Deze curvenvorm heeft haar ontstaan te danken aan de omstandigheid, dat eerst een gedeelte van de kamerspier tot contractie komt; daarop komt tengevolge van den slechten metabolen toestand het overige gedeelte van de kamerspier met een verlengd latent stadium in werking: hierdoor ontstaat een vertraagde contractie.

Het gelijktijdig opgenomen electrogram bevestigt deze verklaring geheel. De derde kamercurve van de figuur vertoont een knik in de opstijgende lijn en is daarom eveneens misvormd. Gedurende deze misvormde kamersystolen komt wel de geheele kamerspier tot contractie, doch in 2 à 3 tempo's. Zoo is het ook bij het kortdurend delirium. Na den extraprikkel, die de kamer treft op een oogenblik, waarop de restauratie van de kamerspier nog gebrekkig is, komt een gedeelte van de kamer tot contractie. De voortschrijdende „Erregung" zet eerst na een langerdurend latent stadium het volgende gedeelte tot contractie aan en zoo doorloopt de „Erregung" de kamer in twee etappes. Het kortdurend delirium is dus niets anders dan een misvormde, gefractionneerde extrasystole.

Wanneer we nu hiervan uitgaan, dan kunnen we ons ook een voorstelling vormen van het ontstaan van het langer durende hartwoelen in onze experimenten. Zooals ik reeds uiteenzette, is het

[1]) Archives Néerl. de Physiologie, tome III, 1918, p. 69.

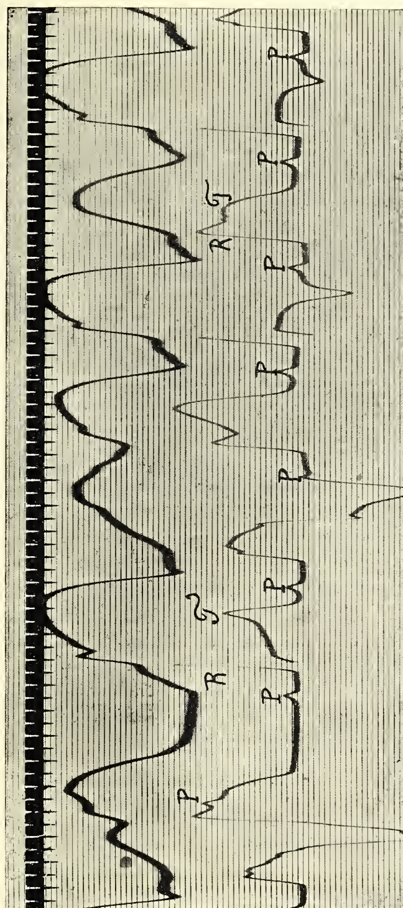


Fig. 4.

refractaire stadium van de contractie, die in het begin van de prikkelbare periode wordt opgewekt, verkort. Deze verkorting van het refractaire stadium is voor het aanhouden van het delirium van groot gewicht. Wanneer de „Erregung” na een extraprikkel de kamer in etappes heeft doorloopen, dan is de duur van zulk een omloopstijd belangrijk verlengd. Komt nu de prikkel weer bij het beginpunt aan, dan spreekt dit weer aan en komt opnieuw tot contractie, omdat het te korte refractaire stadium van de voorafgaande contractie reeds afgeloopen is. Opnieuw gaat de „Erregung” door de kamer en weer met horten en stooten. Zoo blijft dus de prikkel door de kamer rondgaan als een dwaallicht en eerst dan, wanneer hij op een refractair gebied stoot, houdt het woelen op en ontstaat de postundulatoire pauze, die ook kan ontbreken. (Fig. 1 na 2 in de 2de rij).

Na een extrasystole, die later in de prikkelbare periode is opgewekt, gaat na één omloop de prikkel niet weer rond, omdat hij dan afstuit op het refractaire stadium, dat bij deze extrasystole van langeren duur is. Dezelfde verhoudingen bestaan er bij de normale rhythmische systolen. Ware hierbij toch het refractaire stadium afwezig of veel korter, dan zou in het gesloten spiersysteem van de kamer de prikkel steeds rondgaan en zou de kamer dus niet rhythmisch kunnen kloppen onder den invloed der sinusimpulsen.

Volgens mijn theorie ligt dus aan het hartwoelen een niet gecoördineerde contractie ten grondslag, niet op de wijze, zooals WINTERBERG 't zich dacht: n.l. dat er afzonderlijke haarden van contractie onafhankelijk van elkaar functionneeren; volgens mijn theorie komen de verschillende gebieden van een hartafdeeling na elkaar tot contractie en kan een eenmaal opgewekte „Erregung” vele malen na elkaar een hartafdeeling doorloopen; het kamerdelirium bestaat uit een aaneenrijging van gefractionneerde kamersystolen. Wil dus hartwoelen ontstaan, dan moet *op het oogenblik van het ontstaan* aan 2 voorwaarden worden voldaan:

1. Het refractaire stadium moet verkort zijn.
2. De prikkelgeleiding door de kamer moet gebrekkig zijn.

Aan deze beide voorwaarden is voldaan in mijn experimenten. Direct na afloop van het refractaire stadium is de metabole toestand van de kamer slecht, de contractiliteit is dan gering, dus het refractaire stadium, dat een contractie begeleidt, duurt kort; tevens is de geleidbaarheid door de kamer dan een gebrekkige [1]).

[1]) Blijvend woelen kan daarna volgen, wanneer de „Erregung” na een omloop telkens weer op 't uitgangspunt aankomt op een oogenblik, dat de restauratie nog gebrekkig is. Zoo kan de prikkel in een hartafdeeling gevangen blijven en telkens

WINTERBERG en ROTBERGER waren van meening, dat als voorwaarde voor 't ontstaan van het woelen alleen een zeer sterk verkort refractair stadium voldoende was. Dit nu is in zooverre niet juist, dat ook de geleidbaarheid slecht moet zijn. Alleen dan kan het verschijnsel optreden.

De vraag rijst nu, waarom na vergiftiging met digitalis wel misvormde kamersystolen optreden en nimmer kamerwoelen ontstaat. Dit werd hierbij nimmer beschreven en ook zelf zag ik het na vergiftiging met digitalis nooit ontstaan. Dit wordt n.l. daardoor veroorzaakt, doordat na vergiftiging met digitalis (met een toxische dosis [1])) het refractaire stadium van de kamer verlengd is instede van verkort. De prikkelgeleiding echter is dan slecht, zoodat één misvormde kamersystole kan ontstaan, doch de „Erregung" kan dan niet ten tweeden male de kamer doorloopen.

---

opnieuw rondgaan. Vooral wanneer 't delirium zich regulariseert, zooals in fig. 3, dan is de kans op een spontaan eindigen gering. Als toch eenige malen achtereen de prikkel op gelijke wijze de ventrikel heeft doorloopen, dan kan dit zich telkens weer herhalen, zonder dat de Erregung op een refractair gebied stoot.

[1]) Wanneer ik hier spreek over vergiftiging met digitalis door een toxische dosis, dan bedoel ik daarmee een dosis, die het refractaire stadium verlengt en de prikkelgeleiding vertraagt.

Physiologie. — De Heer I. K. A. WERTHEIM SALOMONSON biedt een mededeeling aan van den Heer S. DE BOER: „*Hartwoelen*". (Tweede mededeeling). *Over het verband tusschen hartwoelen en gehäufte extra-systolie.*"

(Mede aangeboden door den Heer HIJMANS VAN DEN BERGH).

II.

Het is wel treffend, dat waar klinici reeds verband zochten tusschen woelen en gehäufte extra-systolen, deze beide abnormale hartwerkzaamheden onder precies gelijke voorwaarden konden ontstaan bij het kikkerhart. Wanneer toch op 't einde van het refractaire stadium van de kamer, deze getroffen werd door een inductie-prikkel, ontstond in een gedeelte der experimenten in plaats van kamerwoelen een reeks van systolen van deze hartafdeeling.

Door een drietal figuren moge dit verschijnsel nader worden toegelicht.

In fig. 1 zijn weergegeven de suspensiecurven en electrogrammen van een ontbloed kikkerhart [1]). Bij 1 wordt op den top van den negatieven *T*-uitslag een inductieprikkel toegediend aan de basis van de kamer. Tengevolge hiervan ontstaat een extracontractie van de kamer, die in het snaarbeeld tot uiting komt in een kamerelectrogram, waarvan de *R*-uitslag verbreed en tevens de grootte van den negatieven *T*-uitslag is toegenomen. Uit vroegere door mij verrichte onderzoekingen is gebleken, dat een verbreeding van den *R*-uitslag en een verandering van den *T*-uitslag in negatieven zin haar ontstaan te danken hebben aan een vertraging van de prikkelgeleiding door de kamer. In het experiment, dat we hier voor ons hebben, is na het toedienen van den inductieprikkel daarom de prikkelgeleiding vertraagd, omdat het refractaire stadium van de voorafgaande systole korten tijd te voren is geëindigd. De metabole toestand van de kamer is derhalve nog slecht. Een tweede gevolg van dezen slechten metabole toestand is de geringe contractiliteit van de kamerspier. De extrasystole, die na den prikkel ontstaat, is klein (dit is af te lezen van de suspensiecurve); hiermee gaat gepaard

---

[1]) In alle figuren werden de electrogrammen afgeleid door plaatsing van een onpolariseerbare electrode aan de punt en een op de boezems. De spanning van de snaar was zoodanig, dat inschakelen van 1 mV. een uitslag van de snaar veroorzaakt van $1^1/_2$ mM. De tijd werd geregistreerd in $^1/_5$ secunden.

een kort durend refractair stadium. Gedurende deze extrasystole hebben we dus eenerzijds een verlangzaamde geleiding van den prikkel door de kamer en anderzijds een kort durend refractair stadium.

Deze beide omstandigheden werken het ontstaan van gehäufte

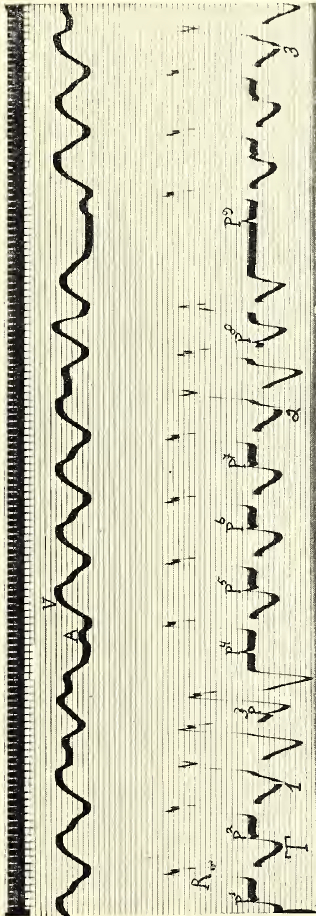


Fig. 1.

extrasystolen in de hand. De prikkel is nu wel niet zooals bij het kamerwoelen in etappes door de kamer gegaan, maar de tijd voor een omloop noodig, is toch toegenomen. Daar nu het refractair stadium verkort is, gaat opnieuw de prikkel door de kamer rond. Wanneer toch de prikkel bij het uitgangspunt is aangekomen, is de kamer daar na het verkorte refractair stadium reeds weer prikkelbaar. De tweede keer gaat eveneens de prikkel weer langzaam door de kamer en opnieuw duurt de contractie kort. Zoo kan de prikkel eenige malen achtereen door de kamer rondgaan en ontstaat een rij van kamersystolen, die verkleind zijn.

De electrogrammen hiervan vertoonen de hiervoor aangegeven kenmerken eener verlangzaamde prikkelgeleiding [1]). Zoo onstonden na den eersten extraprikkel drie gehäufte extrasystolen. Gedurende deze drie extrasystolen zien we in de electrogramcurve één P-uitslag (P_3), die precies één periodeduur voorafgaat aan de eerstvolgende P. Het blijkt dus, dat gedurende deze gehäufte extrasystolen van de kamer de periodiciteit der boezems niet verstoord wordt. Bij 2 wordt op den top van den negatieven T-uitslag de prikkel herhaald en weer ontstaan er 3 gehäufte extrasystolen [2]). Ook nu blijven de boezems ongestoord doorpulseeren.

De curven van Fig. 2 werden ontleend aan hetzelfde kikkerhart. Bij 1 werd tegen het einde van den T-uitslag een inductieprikkel aan de basis ventriculi toegediend, waarna 3 gehäufte extrasystolen volgden. Bij 2 werd op hetzelfde tijdstip der kamerperiode de prikkel herhaald en nu ontstond een curvenbeeld, dat bestaat uit een mengeling van grof onregelmatig Flattern en gehäufte extrasystolen. De eerste curve na den prikkel is een duidelijke extrasystole (dit is te concludeeren uit het snaarbeeld, waarin een R-uitslag en een sterk negatieve T-uitslag voorkomt). Daarna wordt het beeld van de electrische curve zeer onregelmatig en aan 't eind komen weer 2 duidelijke extrasystolen voor, elk met een R- en een T-uitslag. Als bij 3 de kamerbasis nogmaals geprikkeld wordt, ontstaan 2 extrasystolen. Fig. 3 vertoont curven van een ander kikkerhart.

De electrogrammen der normale rhythmische kamersystolen vertoonen breede R-uitslagen en in overeenstemming daarmee groote

[1]) De invloed van de snelheid der prikkelgeleiding op den vorm van het kamerelectrogram werd uitvoerig door mij behandeld in Pflügers Archiv. Bd. 173, Seite 78, 1918 en Archives Néerl. de Physiologie, tome III (1918), pag. 7.

[2]) We zien, dat de duur van de pauze na de gehäufte extrasystolen sterke verschillen kan vertoonen; dit blijkt uit de figuren. Ook de duur van de postundulatoire pauze kan sterk varieeren. In een volgende mededeeling kom ik op deze feiten terug.

nagatieve T-uitslagen. We zien hier — zooals dat bij trage prikkelgeleiding meestal duidelijk aanwezig is — in elk kamerelectrogram als een uiting van de nog aanhoudende basale negativiteit de hak

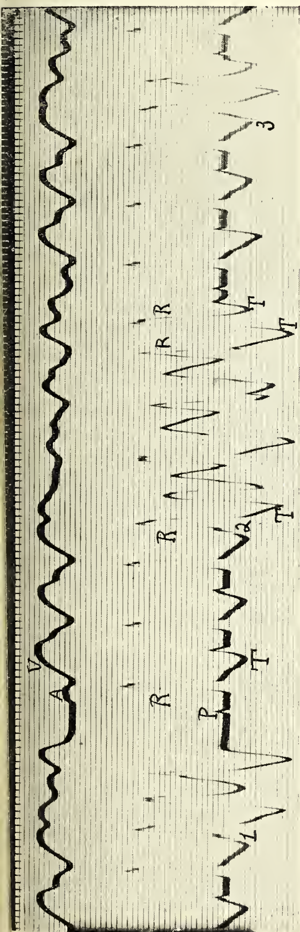


Fig. 2.

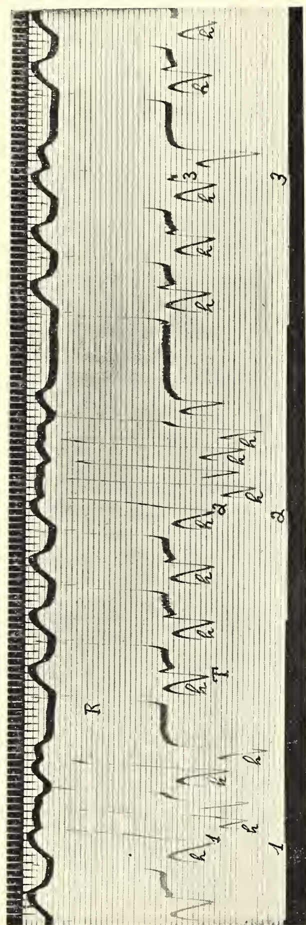


Fig. 3.

van SAMOJLOFF (in de figuur door een h aangeduid) uitgesneden in de verlaat optredende apicale negativiteit.

Bij 1 ontvangt de kamerbasis een inductieprikkel even over den top van den negatieven T-uitslag. Hierna ontstaan 4 extrasystolen, die direct aan elkaar aansluiten. Uit de kamerelectrogrammen, die deze extrasystolen begeleiden, blijkt duidelijk, dat de prikkelgeleiding door de kamer gedurende elke extrasystole sterk vertraagd is. We concludeeren dit uit de zeer sterke verbreeding der R-uitslagen en de sterke verandering der T-uitslagen in negatieven zin. Ook de hak van SAMOJLOFF is in elk electrogram duidelijk aanwezig. Wanneer bij 2 op hetzelfde tijdstip der kamerperiode de kamerbasis weer geprikkeld wordt, ontstaan 5 aaneengesloten extrasystolen van de kamer. Ook nu is gedurende elke extrasystole een sterke vertraging der prikkelgeleiding weer onmiskenbaar aanwezig en gemakkelijk van de electrogrammen af te lezen. Bij 3 echter treft een extraprikkel de kamerbasis op een veel later tijdstip der kamerperiode, korten tijd *na* den T-uitslag. Nu ontstaat één extrasystole van de kamer. Gedurende deze extrasystole wordt de prikkel zeer waarschijnlijk wel langzamer door de kamer voortgeleid dan gedurende de periodische kamersystolen, doch zeker niet zoo langzaam als gedurende de voorafgaande gehäufte extrasystolen [1]). De R-uitslag is lang niet zoo breed als bij de kamerelectrogrammen der gehäufte extrasystolen. Wij kunnen ook met één oogopslag tot de veel langzamere prikkelgeleiding gedurende de gehäufte extrasystolen concludeeren. Bezien we toch de R-uitslagen der electrogrammen, dan valt het direct op, dat de opstijgende lijnen hiervan gedurende de gehäufte extrasystolen zeer duidelijk zichtbaar zijn èn gedurende de periodische kamersystolen en tevens gedurende de extrasystole bij 3 als veel dunnere lijnen zich afteekenen [2]). Dit beteekent, dat de „Erregung" vanaf het uitgangspunt gedurende de gehäufte extrasystolen zich veel langzamer door de basis ventriculi voortplant dan bij de periodische kamersystolen en de extrasystole bij 3. Het blijkt dus duidelijk, dat gedurende de extrasystole bij 3 de prikkelgeleiding door de kamer lang niet zoo sterk vertraagd is

---

[1]) We kunnen natuurlijk, wanneer we de snelheid der prikkelgeleiding willen vergelijken, de extrasystole bij 3 alleen volkomen vergelijken met de eerste systolae der gehäufte kamersystolen. Want alleen bij deze gaat de prikkel uit van een bepaalde en wel dezelfde plaats van den kamermantel (n.l. waar de prikkelelectrode staat).

[2]) Het is een gewoon verschijnsel, dat bij de electrogrammen der kikkerharten, ook wanneer de prikkelgeleiding vertraagd is, de afdalende lijn van den R-uitslag zeer steil of betrekkelijk steil verloopt. De opstijgende lijn van den R-uitslag heeft dan een minder steil verloop.

als bij de eerste systole der gehäufte kamersystolen. Bovendien is de duur van het electrogram der extrasystole bij 3 grooter dan die der eerste electrogrammen van de gehäufte extrasystolen. Zoowel de snellere prikkelgeleiding als ook de langere duur van het kamer-electrogram, dus de langere duur van het refractaire stadium werken 't in de hand, dat na den prikkel bij 3 slechts één extrasystole volgt. Na den snelleren omloopstijd stuit de prikkel af op het langer durend refractair stadium. We zien dus, dat voor 't ontstaan van gehäufte extrasystolen dezelfde regel geldt als voor 't ontstaan van kamer-woelen. Wanneer de prikkel de kamer treft direct na afloop van het refractaire stadium, kunnen gehäufte extrasystolen te voorschijn komen. Maar wanneer bij een kikkerhart, dat na 't toedienen van een inductieprikkel direct na afloop van het refractaire stadium gehäufte extrasystolen vertoont, de prikkel op een later tijdstip der kamerperiode terzelfder plaatse en met dezelfde sterkte wordt aangewend, dan ontstaat één enkele extrasystole.

De gehäufte extrasystolen ontstaan dus alleen dan, wanneer de metabole toestand van de kamer slecht is en als gevolg daarvan de prikkel traag door de kamer wordt voortgeleid. Tevens ontstaat op het oogenblik, waarop de metabole toestand van de kamer slecht is, na een prikkel een kort durende extrasystole met een refractair stadium van korten duur. Zoowel de trage prikkelgeleiding als de korte duur van het refractair stadium werken dus het ontstaan der gehäufte extrasystolen in de hand. Dan kan na den eersten omloop door de kamer, die lang duurt, de Erregung nogmaals rondgaan, omdat het uitgangspunt van de Erregung dan reeds weer prikkel-baar is. Dit kan zich daarna meerdere malen herhalen. De voor-waarden voor 't ontstaan der gehäufte extrasystolen zijn derhalve dezelfde als voor 't ontstaan van het kamerwoelen. Het mechanisme der processen, die zich afspelen in de kamerspier bij 't hartwoelen en de gehäufte extrasystolen, vertoont alleen gradueele verschillen. Bij beide afwijkingen van het normale rhythme is de prikkelgeleiding sterk vertraagd en de duur van het refractaire stadium afgenomen op 't oogenblik van het ontstaan. Bij delirium cordis gaat echter de prikkel zoo zeer vertraagd door de kamer, dat telkens verschil-lende spiergebieden van de kamer met een verlengd latent stadium aanspreken, zoodat de prikkel *vertraagd en schoksgewijs* zich door de kamer voortplant. Tengevolge hiervan ontstaan gefractionneerde kamersystolen, die zich aaneenrijen, zoolang 't delirium duurt. Ge-durende de gehäufte extrasystolen echter is ook 't refractaire stadium op 't oogenblik van het ontstaan verkort, *doch nu plant de Erregung zich ook wel in langzaam tempo voort door de kamer, maar gaat*

er zonder oponthoud, dus zonder schokken, door. Hierdoor ontstaan glad afloopende en betrekkelijk gecoördineerde contracties van de kamerspier [1]).

De verwantschap tusschen kamerwoelen en gehäufte extrasystolen moge ook nog blijken uit het feit, dat de beide vormen in elkaar kunnen overgaan. Gehäufte extrasystolen kunnen overgaan in kamerwoelen en omgekeerd kan kamerwoelen overgaan in gehäufte extrasystolen. Ik zal me hier beperken door alleen een voorbeeld van de laatste overgangsvormen te laten reproduceeren.

Fig. 4 geeft de suspensiecurven en electrogrammen weer van een kikkerhart na de ontbloeding. Bij 1 treft een inductieprikkel de kamerbasis even voorbij den top van den *T*-uitslag. Hierna ontstaat kamerwoelen, dat met een extrasystole eindigt. Gedurende dit woelen pulseeren de boezems regelmatig door en teekenen zich in de suspensiecurve als kleine verheffingen af (door *A*'s aangeduid). Het beëindigen van het kamerwoelen met een extrasystole is een frequent voorkomend verschijnsel. Ik zag het tenminste in mijn curvenmateriaal zeer dikwijls.

De verklaring hiervan is na de voorafgaande uiteenzetting gemakkelijk te geven. Ook zag ik dikwijls het woelen eindigen met een sterkere verheffing van de suspensiecurve. Hiervoor raadplege men de curven van de vorige mededeeling en van mijn mededeeling in Pflügers Archiv [2]). Deze sterkere verheffing op 't eind van de woelcurve wijst erop, dat het woelen dan besluit met een contractie van een vrij groot spiergebied. Hierop zal daarna de Erregung gemakkelijk afstuiten. Dezelfde beteekenis komt ook toe aan de extrasystole, waarmee dikwijls het woelen besluit. Na de extrasystole treedt een verlengde pauze op en dan ontstaat weer 't normale rhythme. Op een bijzonderheid wil ik hier nog even de aandacht vestigen. Tusschen het woelen en de extrasystole komt een kleine negatieve uitslag voor (door een pijltje (↑) aangeduid).

Het is nu niet mogelijk met zekerheid te beslissen, waardoor deze kleine negatieve uitslag is ontstaan. Aan twee mogelijkheden valt te denken.

[1]) Het spreekt wel vanzelf, dat bij deze sterk vertraagde prikkelgeleiding elke kamercontractie der gehäufte extrasystolen niet een contractie van de geheele kamerspier behoeft te zijn. Partieele asystoliën vooral van de kamerpunt zullen gedurende verschillende gehäufte extrasystolen zeker wel voorkomen. Dit blijkt tenminste wel uit de verschillende figuren, die ik hiervoor heb weergegeven. Van verschillende gehäufte extrasystolen dezer figuren zijn de negatieve *T*-uitslagen kleiner dan men bij de sterk vertraagde prikkelgeleiding zou verwachten Dit wordt vrij zeker veroorzaakt door de partieele apexasystolie.

[2]) Pflügers Archiv. Bd. 178. Seite 1.

Eerstens zou het kunnen zijn, dat na het woelen door retrograde prikkelgeleiding een boezemcontractie is ontstaan, die dan juist in de suspensiecurve zou samenvallen met de curve van de extrasystole. We zouden dan een negatieven P-uitslag voor ons hebben, daar de prikkel in retrograde richting zich door de boezems voortplantte.

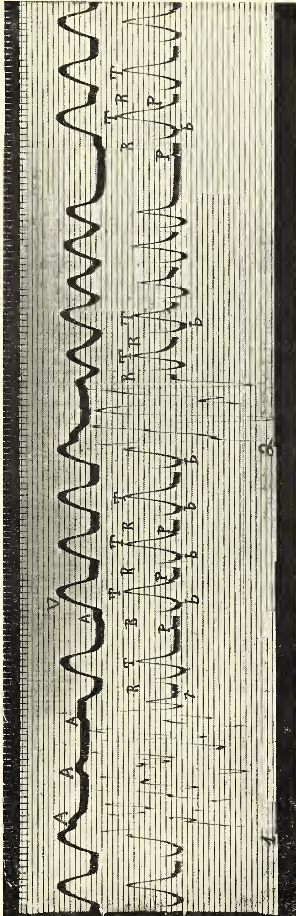


Fig. 4

In de tweede plaats kunnen we denken, dat deze negatieve uitslag veroorzaakt werd door een bulbuscontractie. We zien deze bulbuselectrogrammen gedurende de kamerelectrogrammen der periodische kamersystolen en tevens gedurende de electrogrammen van sommige gehäufte extrasystolen (in de figuur door een d aangeduid). Na 't woelen zou dan de prikkel zich nog hebben verbreid over den bulbus arterionus.

Bij 2 wordt de kamerbasis weer geprikkeld even over den top van den *T*-uitslag. Weer ontstaat kamerwoelen, terwijl de boezems doorkloppen in 't ongestoorde rhythme. Na korten tijd echter gaat het woelen over in 5 gehäufte extrasystolen, die gevolgd worden door een verlengde pauze [1]).

Daarna herstelt zich het normale rhythme. Op welke wijze deze overgang plaats vindt, wordt nader door mij bestudeerd. Het is daarbij reeds gebleken, dat het eene proces in de kamer direct kan overgaan in het andere, maar ook, dat deze overgang langs indirecten weg kan plaats vinden. Hierover zal nader worden bericht.

We zien dus dat kamerwoelen en gehäufte extrasystolen, waaraan eenzelfde genese ten grondslag ligt, zelfs in elkaar kunnen overgaan. Hiermee zijn de overtuigende experimenteele bewijzen geleverd, dat deze beide rhythme-verstoringen na aan elkaar verwant zijn. Deze opvatting werd trouwens reeds door klinici als Wenckebach en Lewis voorgestaan.

---

[1]) Het valt op, dat deze pauze veel langer duurt dan die na de eene extrasystole, waarmee 't vorige woelen besloot. De postextrasystolische pauze varieert dus sterk in duur (zie ook fig. 1, 2 en 3) evenals ook de postundulatoire pauze, die zelfs geheel kan ontbreken. Hierop kom ik in een volgende mededeeling terug.

Natuurkunde. — De Heer Julius biedt eene mededeeling aan van den Heer W. J. H. Moll: „*Een Extinctiemeter.*"

(Mede aangeboden door den Heer van der Stok).

Het principe waarop het nieuwe toestel, dat ik „Extinctiemeter" zou willen noemen, berust, is in weinig woorden uit een te zetten. Een sterke lichtbron (een halfwatt lampje binnen een lantaarntje) is vast opgesteld tusschen twee oppervlakte-thermozuilen I en II. Deze zijn aan een spiegelgalvanometer aangesloten, en wel zóó, dat ze tegen elkaar zijn geschakeld. Wanneer door justeeren van het toestel compensatie is bereikt, d. w. z. de straling in beide thermozuilen gelijke thermostroomen opwekt, zal de galvanometer géén uitslag vertoonen. Brengt men nu tusschen de lichtbron en de zuil I het voorwerp waarvan men de extinctie wil bepalen, dan zal tengevolge daarvan de straling die deze zuil treft worden verzwakt en de galvanometer zal uitslaan. Het evenwicht kan worden hersteld door ook de thermokracht van zuil II te reduceeren. Geschiedt dit reduceeren op meetbare wijze, dan heeft men een directe maat voor de gezochte extinctie.

De eisch die bij deze methode aan de lichtbron wordt gesteld is slechts deze, dat haar plaats ten opzichte van de beide thermozuilen gedurende de meting niet verandert. De beide thermozuilen moeten voldoen aan de voorwaarde, op geheel overeenkomstige wijze op straling te reageeren. Verder moeten natuurlijk alle voorzorgen worden genomen, dat de straling niet door eenigerlei storing eenzijdig wordt verzwakt (door waterdamp of het ontstaan van een waterbeslag b.v.), of versterkt (door straling van anderen oorsprong, dan direct van de lichtbron afkomstig).

Deze storingen zijn door betrekkelijk eenvoudige voorzorgen te ontgaan, het stevig bevestigen van lichtbron en thermozuilen levert geen bijzondere moeilijkheden op, maar de eisch waaraan de thermozuilen hebben te voldoen is een zeer hooge, vooral, wanneer bovendien groote gevoeligheid wordt verlangd. Gedurende de meting toch worden de zuilen aan een sterke straling blootgesteld; beider thermokrachten moeten elkaar in evenwicht houden en blijven houden. Het geringste verschil in beider gedrag (b.v. in de wijze waarop de opgevangen warmte wordt afgevoerd), zal zich als een valsche galvanometeruitslag manifesteeren.

De vroeger[1]) door mij beschreven thermozuilen voldoen volkomen aan den gestelden eisch. Wanneer twee uitgezochte exemplaren op de boven beschreven wijze tegen elkaar worden geschakeld, zijn de fluctuaties der totale thermokracht niet grooter dan $^1/_{100}$ $^0/_0$.

Fig. 1 geeft een teekening van den extinctiemeter.

Op een houten voetplank A met opstaande wanden B, is een sterke ijzeren rail C van driehoekig profiel bevestigd, waarover de 5 ruiters, I tot V, verschuifbaar zijn. Ruiter III draagt de lantaarn L, waarbinnen een halfwatt lampje van 4 volt 25 kaars

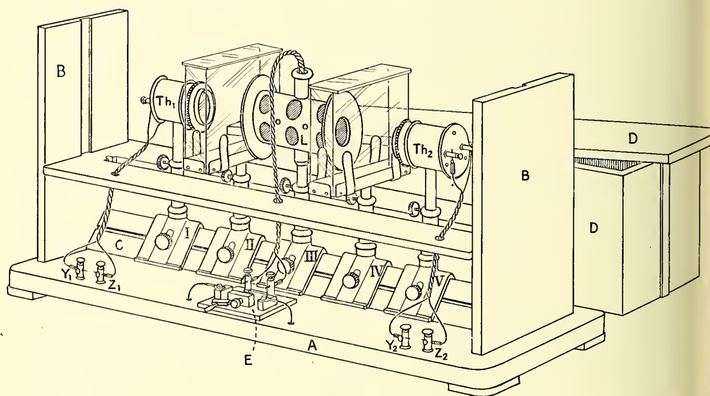


Fig. 1.

vastgeklemd wordt. Van een batterij van 2 accumulatoren wordt de stroom aan het lampje toegevoerd via een stroomsleutel E, die een volkomen betrouwbaar contact levert. De ruiters II en IV dragen een paar cuvethouders, met cuvetten van bv. $10 \times 10 \times 3$ cM. De ruiters I en V dragen de beide oppervlakte-thermozuilen Th_1 en Th_2. De thermozuilen zijn met buigzame snoeren verbonden aan de vier klemschroeven $Y_1 Z_1$ en $Y_2 Z_2$. Een kast D en een deksel D beschermen het apparaat bij niet gebruik tegen stof, en, zoo dat noodig is, gedurende het gebruik tegen storende invloeden van buitenaf.

Om de extinctie direct procentueel te kunnen meten, heb ik een specialen compensatieschakelaar laten construeeren, waarvan het principe

[1]) Deze Verslagen **22**, p. 614 (Nov. 1913).

door Fig. 2 wordt verduidelijkt. Zuil *I* en *II* krijgen ieder een shunt, elk van 100 Ω. De shunt van zuil *II* is onderverdeeld, en wel in 9 weerstanden van 10 Ω, en van 10 van 1 Ω. Met behulp

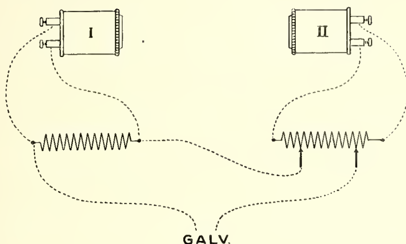


Fig. 2.

van twee sleepcontacten (in fig. 2 door pijlen voorgesteld) kan van de electromotorische kracht door zuil *II* geleverd een zoodanige fractie worden afgetapt, dat juist (of bijna) de thermokracht van *I* gecompenseerd wordt. De cijfers op den weerstandsschakelaar geven dan direct de procentueele extinctie aan; onderdeelen van een procent leidt men door interpolatie uit den nog overblijvenden galvanometer-uitslag af.

Fig. 3 geeft den uitwendigen bouw van zulk een compensatie-schakelaar. De galvanometer is direct aan te sluiten aan de klem-schroeven gemerkt *Galv.*, terwijl de klemschroeven $Y_1\ Z_1$ en $Y_2\ Z_2$

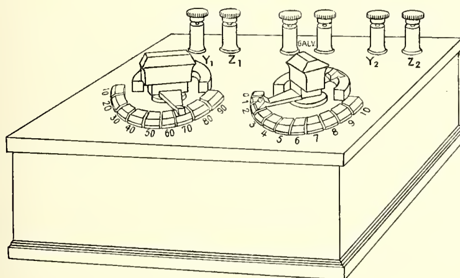


Fig. 3.

aan de overeenkomstig gemerkte klemschroeven van den extinctie-meter zijn te verbinden.

Om het apparaat te justeeren, d.w.z. te zorgen, dat bij extinctie 0, en terwijl de compensatieschakelaar op 0 is gesteld, de galvano-

meter ook een uitslag 0 aanwijst, zal men voor volkomen symmetrie in de opstelling hebben zorg te dragen, en dus zoo noodig de lantaarn of een der thermozuilen een weinig moeten verschuiven. De laatste fijn-jnsteering is op deze wijze echter niet gemakkelijk te bereiken. Voor deze fijn-jnsteering is een koolrheostaat het aangewezen hulpmiddel, en deze wordt daartoe opgenomen in de keten van een der thermozuilen, dus b.v. tusschen de beide klemschroeven gemerkt Z_2. Het is misschien niet overbodig op te merken, dat het bedrag van den weerstand van den rheostaat zonder invloed is op de nauwkeurigheid van de extinctiemeting.

Langzaam verloopen van den nulstand van den galvanometer is eigenlijk nooit geheel uit te sluiten. Waar echter de thermozuilen na het toelaten en evenzoo na het uitdooven van de straling in enkele secunden in temperatuurevenwicht zijn, en dus telkens bij iedere bepaling even de nulstand van den galvanometer kan worden gecontroleerd, zal het langzaam verloopen daarvan geen invloed behoeven te hebben op de nauwkeurigheid der meting.

De extinctiemeter kan voor zeer verschillende onderzoekingen, en naar gelang van den aard der meting op verschillende wijzen worden gebruikt. Ik wil aan de hand van voorbeelden, die grootendeels aan de ervaring van het Instituut voor Theoretische Natuurkunde te Utrecht zijn ontleend, enkele toepassingen van het apparaat beschrijven.

a. Het onderzoek van de extinctie (de zoogenaamde "zwarting") eener fotografische plaat [1]).

Voor thermozuil I wordt eerst een onbelicht gedeelte, daarna het gezwarte deel, voor II wordt blijvend een onbelicht gedeelte dierzelfde fotografische plaat geplaatst. De toestel wordt zoo gejusteerd, dat met de twee onbelichte platen juist compensatie wordt verkregen. Wanneer daarna voor zuil I de gezwarte plaat is geschoven, kan met behulp van den compensatieschakelaar de extinctie door de „zwarting" veroorzaakt, direct in percenten worden gelezen. Bij een onderzoek naar de extinctie die een zelfde gezwarte plaat levert voor verschillende spectraalgebieden, worden beide cuvetten gebruikt, en wel gevuld met een als lichtfilter dienstdoende vloeistof. Om bij dat onderzoek de gevoeligheid tot het uiterste op te voeren, wordt de lantaarn beiderzijds voorzien van een lens, die het licht op de thermozuil concentreert.

---

[1]) Dit onderzoek van den Heer A. Deumens werd door hem volgens een eenigszins hiervan afwijkende methode uitgevoerd, die binnenkort door hem zal worden beschreven.

b. Het onderzoek naar het uitvlokkingsproces van colloïden [1]). Ook bij dit onderzoek is de lantaarn van lenzen voorzien. Beide cuvetten worden met dezelfde colloïdale oplossing gevuld. Nadat de toestel gejusteerd is, wordt een weinig electrolyt in een der cuvetten bijgevoegd, en gaat zich daarin de uitvlokking afspelen. De geleidelijk toenemende troebeling levert een langzaam oploopenden galvanometeruitslag, welke fotografisch wordt geregistreerd.

c. De (nephelometrische) bepaling van zeer kleine hoeveelheden zilver [2]). Deze bepalingen worden verricht volgens een methode, die geheel overeenkomt met die onder *b* is beschreven. De onbekende hoeveelheid zilver wordt in chloorvrij salpeterzuur opgelost en in een klein cuvet gegoten voor de zuil I geplaatst, een tweede cuvet van dezelfde afmetingen gevuld met salpeterzuur van dezelfde sterkte komt voor zuil I te staan, en daarna wordt de toestel gejusteerd. Toevoeging van een zekere hoeveelheid keukenzout-oplossing doet een langzaam toenemende troebeling ontstaan, de geleidelijk oploopende galvanometeruitslag wordt geregistreerd. Vooraf is gegaan een ijking, waarbij de extinctie door bekende hoeveelheden zilver, neergeslagen door dezelfde hoeveelheid keukenzout-oplossing, zijn geregistreerd.

d. Het onderzoek naar den graad van klaring van suiker [3]). De lantaarn wordt beiderzijds voorzien van diafragma met ronde opening (lenzen zijn hierbij niet noodig). Voor zuil II wordt een cuvet met volkomen heldere suikeroplossing geplaatst, voor zuil I komt eerst een cuvet met volkomen heldere suikeroplossing, waarna het toestel wordt gejusteerd, en daarna hetzelfde cuvet met de te onderzoeken meer of minder klare suikeroplossing. Tenslotte wordt weer met den compensatieschakelaar de extinctie in procenten gemeten.

Bij de verschillende toepassingen, die de extinctiemeter kan vinden, zal men hebben te bedenken, dat om de zuivere extinctie van een object te meten, de invloed van terugkaatsing en specifieke absorptie moet worden vermeden. Dit wordt b.v. bij *a* bereikt door een niet

---

[1]) Ik wil niet nalaten mijn bizonderen dank aan Dr. H. C. BURGER uit te spreken, die mij bij de inrichting van dezen „troebelheidsmeter" menigen goeden raad heeft gegeven. Nadere bizonderheden over dit onderzoek, dat door den heer A. VAN DITMARSCH wordt verricht, zullen binnenkort worden gepubliceerd.

[2]) Ook dit onderzoek werd uitgevoerd door den Heer A. DEUMENS, en zal binnenkort door hem in bizonderheden worden megedeeld.

[3]) Het is naar aanleiding van een vraag, die mij vanwege de „Westersuikerraffinaderij te Amsterdam" werd gesteld, of niet met behulp van een thermozuil de graad van klaring van suiker zou kunnen worden vastgesteld, dat ik tot de constructie van den extinctiemeter ben gekomen.

gezwarte fotografische plaat, bij *b* door het niet uitvlokkend colloïde, bij *c* door salpeterzuur, bij *d* door de heldere suikeroplossing als vergelijkingsobject te kiezen. Verder moet worden bedacht, dat het apparaat de extinctie geeft niet voor het zichtbare, maar hoofdzakelijk voor het naburige ultraroode spectraalgebied. Wanneer het in 't bizonder om de extinctie voor lichtstralen te doen is, kan men in de opstelling beiderzijds een cuvet met b.v. een oplossing van koperchloride opnemen, maar de methode zal daardoor aan gevoeligheid inboeten.

De extinctiemeter, zie fig. 1, de compensatieschakelaar, zie fig. 3 en de koolrheostaat, waarmede de justeering wordt verkregen, worden naar mijn aanwijzingen vervaardigd door de N.V. P. J. KIPP en Zonen te Delft.

Utrecht, Maart 1920.

Wiskunde. — De Heer BROUWER biedt eene mededeeling aan van Prof. A. SCHOENFLIES te Frankfurt a. M.: „*Zur Axiomatik der Mengenlehre* (zweite Mitteilung)".

(Mede aangeboden door den Heer HENDRIK DE VRIES).

§ 4. *Endliche und unendliche Mengen.*

Nach § 3, Satz (1) und (2) sind $M\,a\,M$ und $M\,d\,M$ die beiden einzigen der Beziehungen $(a), (b), (c), (d)$, die eine Menge zu sich selbst haben kann; wir definiren nun: 1. Eine Menge heisst *unendlich,* wenn die Beziehung $M\,a\,M$ besteht; sie heisst *endlich,* wenn $M\,d\,M$ gilt. Man hat also im ersten oder zweiten Fall

ein $M' \sim M$; kein $M_1 \sim M$,

und damit die *Dedekindsche Begriffsbestimmung.*

Wir folgern zunächst:

2. Aus MaM oder $M\,d\,M$ und $M \sim \mathfrak{M}$ folgt $\mathfrak{M}\,a\,\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{M}\,d\,\mathfrak{M}$. Dies ist eine unmittelbare Folge von § 3, (12).

Für endliche und unendliche Mengen bestehen gewisse Sondersätze; diese sollen jetzt abgeleitet werden. Das Haupttheorem lautet:

3. *Für unendliche Mengen können nur die Beziehungen* $(a), (b), (c)$ *bestehen; für endliche Mengen nur* $(b), (c), (d)$.

Der Beweis ergiebt sich unmittelbar aus den in § 3 abgeleiteten Resultaten.

Sind nämlich M und N unendliche Mengen, und würde die Beziehung $M\,d\,N$ bestehen, so hätte man

$$M\,a\,M \text{ und } M\,d\,N,$$

und dies verstösst gegen den Satz $(11a)$ von § 3.

Ebenso, wenn M und N endliche Mengen sind, so hätte man, falls sie die Beziehung $M\,a\,N$ gestatten,

$$N\,a\,M \text{ und } M\,d\,M,$$

und auch dies verstösst gegen Satz $(11a)$ von § 3.

Damit ist der Satz (3) bewiesen. Er giebt zugleich den inneren Grund für die im Satz (11) von § 3 enthaltene Unvereinbarkeit von $M\,a\,N$ und $N\,d\,P$. Denn unserm Satz (3) gemäss besagt $M\,a\,N$, dass

M und N unendliche Mengen sind, und $N\,d\,P$, dass N und P endliche Mengen sind. Beides schliesst sich aber aus.

4. *Für jede Teilmenge einer endlichen Menge besteht die Beziehung* $M'\,b\,M$; d.h.

Aus $M\,d\,M$ und $M'\,t\,M$ folgt $M'\,b\,M$.

Gemäss Satz (13) von § 3 gilt nämlich für jede Menge M und eine Teilmenge M' von ihr

$$M'\,a\,M \text{ oder } M'\,b\,M.$$

Hierzu kommt, da M eine endliche Menge ist, $M\,d\,M$. Diese Beziehung kann aber nach Satz (11) von § 3 mit $M'\,a\,M$ nicht zugleich bestehen; also muss es $M'\,b\,M$ sein.

Die weiteren noch abzuleitenden Sätze machen die Einführung eines neuen Axioms nötig, und zwar eines *Axioms über die Aequivalenz von Verbindungsmengen.* Es lautet:

I. Aus $M=(N,P)$, $N \sim \mathfrak{N}$, $P \sim \mathfrak{P}$, $\mathfrak{N}\,f\,\mathfrak{P}$ *folgt* $(N,P) \sim (\mathfrak{N},\mathfrak{P})$; d.h. *werden in der Verbindungsmenge* (N, P) *die Mengen* N *und* P *durch die zu ihnen aequivalenten zu einander fremden Mengen* $\mathfrak{N}$ *und* $\mathfrak{P}$ *ersetzt, so ist die neue Menge der ursprünglichen aequivalent.*

Das Axiom gilt gemäss § 1, III auch für den Fall, dass nur eine Menge durch eine aequivalente ersetzt wird, d.h.

5. Aus $M=(N, P)$, $N \sim \mathfrak{N}$, $\mathfrak{N}\,f\,P$ folgt $(N, P) \sim (\mathfrak{N}, P)$. [1]

Wir beweisen nun der Reihe nach folgende Sätze:

6. *Jede Teilmenge einer endlichen Menge ist selbst eine endliche Menge*; d.h.

Aus $M\,d\,M$, $M'\,t\,M$ folgt $M'\,d\,M'$.

Wäre nämlich M' eine unendliche Menge, so müsste eine Beziehung

$$M'' \sim M'$$

bestehen. Setzt man nun

$$M=(M', M_1),$$

so ist gemäss § 2, VI auch

$$M'''=(M'', M_1)$$

eine Teilmenge von M_1 und aus Satz (5) folgte

$$M''' \sim M;$$

was einen Widerspruch gegen MdM darstellt.

7. *Ist M eine endliche, N eine unendliche Menge, so kann nur die Beziehung MbN bestehen* [2]; d.h. *Aus MdM und NaN folgt MbN.*

---

[1] Es liegt nahe, Satz 5) als Axiom hinzustellen, und das Axiom als Folge. Der Beweis hätte aber die sachlich überflüssige Annahme $\mathfrak{N}\ f\ P$ nötig.

[2] Auf diesen Satz wurde ich vor längerer Zeit von Herrn H. Hahn aufmerksam gemacht.

Der Beweis wird so geführt, dass die Unvereinbarkeit der Voraussetzungen mit MaN, McN, MdN gezeigt wird.

Würde zunächst die Beziehung MaN bestehen, so hätte man $M' \sim N$; und demgemäss erhielte man aus der Annahme MaN nach § 3 Satz 12 weiter auch

$$M\,a\,M' \text{ resp. } M'\,a\,M,$$

was aber, da M endliche Menge ist, gegen Satz (4) verstösst,

Wäre zweitens McN in Kraft, so folgte daraus $M' \sim N$, und nun hieraus und aus NaN weiter

$$M'\,a\,M',$$

was wiederum einen Widerspruch zum Satz (6) darstellt.

Endlich ist auch die Beziehung MdN unmöglich. Denn aus NaN folgt zunächst

$$N' \sim N;$$

hieraus und aus NaN und der angenommenen Relation MdN folgte dann weiter

$$N\,a\,N' \text{ und } M\,d\,N' \text{ resp. } N'\,d\,M.$$

Die Beziehungen NaN' und $N'dM$ sind aber gemäss § 3 Satz (11) nicht zugleich möglich. Also gilt in der Tat die Beziehung MbN.

8. Ist M eine unendliche Menge, so ist auch die Verbindungsmenge (M, N) eine unendliche Menge.

Der Beweis ist eine unmittelbare Folge des Axioms I. Denn

$$\text{aus } M' \sim M \text{ folgt } (M, N) \sim (M', N)$$

und damit ist der Satz, da (M', N) Teilmenge von (M, N) ist, bewiesen.

9. Eine Menge ist unendlich, wenn sie eine unendliche Teilmenge hat.

Ist nämlich M' diese Teilmenge, so ist

$$M = (M', M_1)$$

und daher gemäss Satz (8) auch M eine unendliche Menge.

Man kann diesen Satz auch noch so formulieren:

9'. Eine Menge ist endlich, wenn jede ihrer Teilmengen endlich ist.

10. *Ist M eine endliche Menge, so ist stets $M\,b$* (M, N); d. h. Aus $M\,d\,M$ folgt $M\,b$ (M, N).

Es ist nämlich M Teilmenge von (M, N). Ist nun (M, N) endlich, so folgt der Satz aus (6), ist aber (M, N) unendlich, so folgt er aus (7).

Zur Ableitung weiterer Sätze bedürfen wir neuer Axiome. Das Axiom I besagt, dass die Verbindungsmengen aequivalenter Mengen selbst aequivalent sind; wir haben jetzt noch zwei Axiome nötig, die die *Nichtaequivalenz der Verbindungsmengen nicht aequivalenter Mengen* betreffen.

II. *Sind M und N fremde Mengen, ist M_1 Teilmenge von M und N_1 Teilmenge von N, und ist M_1 nicht $\sim M$, N_1 nicht $\sim N$, so folgt daraus die Beziehung (M_1, N_1) nicht $\sim (M, N)$*; d. h.

Aus $M f N$, $M_1 t M$, $N_1 t N$, M_1 nicht $\sim M$, N_1 nicht $\sim N$ folgt (M_1, N_1) nicht $\sim (M, N)$.

Dieses Axiom soll für *alle* Mengen gelten. Für endliche Mengen reicht es aber noch nicht aus, und werde durch das folgende ersetzt und ergänzt:

III. *Sind M und N fremde und zugleich endliche Mengen, und ist M_1 Teilmenge von M, so soll stets (M_1, N) nicht $\sim (M, N)$ sein; d. h.*

Aus $M f N$, $M d M$, $N d N$, $M_1 t M$ folgt (M_1, N) nicht $\sim (M, N)$.

Für unendliche Mengen braucht dieses Axiom bekanntlich nicht erfüllt zu sein.

Auch die Voraussetzungen dieser Axiome besitzen durchaus den in der Einleitung genannten logischen Sondercharacter; sie sind sämtlich negativer Natur, soweit es sich um die hier allein in Frage stehenden Aequivalenzbeziehungen handelt. Man könnte freilich annehmen, dass in diesem Fall ein indirectes Beweisverfahren zum Ziele führen werde; die Annahme

$$(M_1, N_1) \sim (M, N) \text{ resp. } (M_1, N) \sim (M, N)$$

ist ja von positivem Character. Aber diese Vermutung trügt. Die Aequivalenz von Verbindungsmengen ist nämlich keineswegs nur so möglich, dass $M_1 \sim M$ und $N_1 \sim N$, ist sondern auch auf andere Weise; und daher kann aus der angenommenen Aequivalenzbeziehung ein Widerspruch mit den Voraussetzungen

$$M_1 \text{ nicht } \sim M, \quad N_1 \text{ nicht } \sim N$$

nicht abgeleitet worden.

Die negative Fassung unserer Axiome stellt uns zunächst vor die Aufgabe, die bestimmte Beziehung $(a), (b), (c), (d)$ aufzufinden, die zwischen (M, N) und den Mengen (M_1, N_1) und (M_1, N) besteht. Für das Axiom II kann es erst im nächsten Paragraphen geschehen; für das Axiom III soll es hier folgen.

Da (M_1, N) Teilmenge von (M, N) ist, so kann nach Satz 13 von § 3 nur die Beziehung (a) oder (b) realisirt sein. Aber der Fall (a) d. h.

$$(M_1, N)\; a\; (M, N)$$

ist unmöglich. Jede Teilmenge von (M_1, N) hat nämlich nach § 2, VI eine der Formen

$$M_1, M_2, \; N, N_1, \; (M_2, N), \; (M_1, N_1), \; (M_2, N_1),$$

wo M_2 eine Teilmenge von M_1 ist. Keine von ihnen kann aber zu (M, N) aequivalent sein. Da nämlich M und N endliche Mengen sind, so hat man für sie gemäss (10) die Relationen

$$Mb(M, N) \text{ und } Nb(M, N).$$

Gemäss Satz (4) hat man weiter

$$M_1\, b\, M, \;\; M_2\, b\, M, \;\; N_1\, b\, N$$

und damit folgt die Behauptung nach Satz (6) von § 3 bereits für M_1, M_2, N, N_1. Für die drei Verbindungsmengen folgt sie aus den Axiomen selbst; es ist ja, da M und N endliche Mengen sind,

$$M_1 \text{ nicht } \sim M, \;\; M_2 \text{ nicht } \sim M, \;\; N_1 \text{ nicht } \sim N$$

und damit ist in der Tat die behauptete Nichtaequivalenz eine Folge von (II) und (III). Also

11. Für endliche (und fremde) Mengen M und N gilt die Beziehung

$$(M_1, N)\, b\, (M, N).$$

12. *Die Verbindungsmenge zweier endlichen Mengen ist selbst endlich*; d. h.

Aus $M\, d\, M$ und $N\, d\, N$ folgt $(M, N)\, d\, (M, N)$.

Wir haben nachzuweisen, dass die Beziehung

$$(M, N)\, a\, (M, N)$$

ausgeschlossen ist. Nun hat jede Teilmenge von (M, N) wieder eine der Formen

$$M, M_1, \;\; N, N_1, \;\; (M, N_1), \;\; (M_1, N), \;\; (M_1, N_1)$$

und wir beweisen, genau wie eben (vgl. auch § 5, 2), dass keine dieser Mengen zu (M, N) aequivalent ist. Damit ist der Satz bewiesen.

§ 5. *Das Aequivalenzproblem.*

Die wichtigste Aufgabe, die zu behandeln ist, betrifft den Nachweis, dass die Mengen M und N aequivalent sind, falls für sie die Beziehung

$$M\, a\, N \text{ oder } M\, d\, N$$

besteht; also der Satz (Aequivalenzsatz)

1. *Aus $M\, a\, N$ oder $M\, d\, N$ folgt $M \sim N$.*

Ehe der Beweis geführt wird, sollen die Aequivalenz-Relationen vorangestellt werden, die sich aus den vorstehenden Paragraphen unmittelbar ergeben:

2. *Aus $M\, b\, N$ und $M\, c\, N$ folgt M nicht $\sim N$.*

Wäre nämlich $M \sim N$, so hätte man auch (§ 3, 12)

$$N\, b\, N \text{ oder } N\, c\, N,$$

was aber gemäss § 3, 3 widerspruchsvoll ist. Hieraus folgt unmittelbar weiter

3. *Mit $M \sim N$ ist nur $M\, a\, N$ oder $M\, d\, N$ verträglich.*

Die Umkehrung dieses Satzes 3 ist es, die den eigentlichen Aequi-

valenzsatz (1) bildet. Ist er bewiesen, so folgt endlich noch, als Umkehrung von (2)

4. *Aus* M *nicht* $\sim N$ *folgt* $M\,b\,N$ *oder* $M\,c\,N$.

Man kann diese vier Sätze auch folgendermassen zusammenfassen: *Die Beziehungen* (*a*) *und* (*d*) *sind hinreichende und notwendige Bedingungen für die Aequivalenz,* (*b*) *und* (*c*) *ebenso für die Nichtaequivalenz.*

Als Folge von (4) ergiebt sich, was in § 3 und 4 noch offen bleiben musste,

5. *Aus* $M_1\,t\,M$ *und* M_1 *nicht* $\sim M$ *folgt* $M_1\,b\,M$. d. h. *Besteht für die Teilmenge* M_1 *von* M *die Beziehung* M_1 *nicht* $\sim M$, *so gilt* $M_1\,b\,M$.

Denn nach (4) gilt $M_1\,b\,M$ oder $M_1\,c\,M$; nach Satz (13) von § 3 nur $M_1\,a\,M$ oder $M_1\,b\,M$, also gilt $M_1\,b\,M$.

Eine Anwendung hiervon giebt auch Antwort auf die bezüglich des Axioms II in § 4 gestellte Frage. Es folgt jetzt

6. *Sind* M_1 *und* N_1 *Teilmengen von* M *und* N, *und ist* M_1 *nicht* $\sim M$, N_1 *nicht* $\sim N$, *so folgt daraus stets* $(M_1, N_1)\,b\,(M, N)$.

Wir gehen nun zum Satz (1) über und beweisen zunächst den ersten Teil, also den eigentlichen Bernsteinschen Aequivalenzsatz. Sein Beweis folgt aus dem Axiom II von § 4 über die Nichtaequivalenz der Verbindungsmengen.

Aus der Voraussetzung $M\,a\,N$ folgt zunächst

$$\text{ein } M' \sim N, \text{ ein } N' \sim M.$$

Wäre nun M *nicht* $\sim N$, so hätte man nach § 1, 3

$$M \textit{ nicht } \sim M', \; N' \textit{ nicht } \sim N.$$

Mit M und N sind aber auch M' und N' fremde Mengen (§ 2, 1); sie bestimmen daher eine Menge (M', N'), und für sie müsste gemäss Axiom II nunmehr

$$(M', N') \textit{ nicht } \sim (M, N)$$

folgen. Andererseits folgt aber aus den beiden ersten Relationen unmittelbar nach § 4, I

$$(M', N') \sim (M, N)$$

und damit ergiebt sich ein Widerspruch. Damit ist der Beweis bereits geliefert

Freilich beruht der Beweis auf einer gewissen Voraussetzung, die noch zu erörtern ist. Wir operieren mit der Verbindungsmenge von M und N und haben deshalb die Voraussetzung nötig, dass M und N fremde Mengen sind. Sind sie es nicht, so wird man am ein-

fachsten so vorgehen, dass man folgendes neue Axiom zu Grunde legt: [1])

I. *Sind M und N keine fremden Mengen, so giebt es stets zwei ihnen aequivalente, zu einander fremde Mengen $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{N}$; so dass also*

$$\mathfrak{M} \sim M \text{ und } \mathfrak{N} \sim N, \text{ und } \mathfrak{M} f \mathfrak{N}.$$

Gemäss § 3, 12 besteht auch für sie die Beziehung

$$\mathfrak{M}\, a\, \mathfrak{N},$$

und auf sie lässt sich daher der obige Beweis übertragen. Aus $\mathfrak{M} \sim \mathfrak{N}$ folgt dann auch $M \sim N$.

Es handelt sich nun noch um den gleichen Nachweis für die Beziehung $M\, d\, N$. Ehe ich dazu übergehe, erinnere ich daran, dass die Eigenart der Beziehung $M\, d\, N$ in der Cantorschen Theorie offen geblieben war; für das durch sie bedingte Verhältnis von M zu N hatte sich ein Resultat nicht ableiten lassen. Das darf nicht Wunder nehmen; das hierin enthaltene Problem stellt nämlich wieder ein *logisch unlösbares* Problem, und damit eine illusorische Aufgabe dar. Wir haben ja als Prämissen zunächst nur die Aussagen

$$\text{kein } M_1 \sim N, \text{ kein } N_1 \sim M.$$

Dazu kommen, da M und N endliche Mengen sind,

$$\text{kein } M_1 \sim M, \text{ kein } N_1 \sim N,$$

also lauter Aussagen von negativem Character. Selbst der Weg des indirecten Beweises ändert daran in diesem Fall nichts; denn man müsste noch die Annahme

$$M \textit{ nicht} \sim N$$

hinzufügen. Nun wäre es ja möglich, dass die für den Beweis einzig in Frage kommenden Axiome II und III der Nichtaequivalenz von § 4 die Prämissen positiv beeinflussen könnten; aber auch das ist nicht der Fall. Denn diese Axiome lauten ja in ihrem Schlussteil übereinstimmend

$$(M_1, N_1) \textit{ nicht} \sim (M, N).$$

Wir müssen also von Prämissen ausgehen, die *samt und sonders* negativ sind, und kommen zu dem Schluss, dass sich die Aequivalenz $M \sim N$ im Fall endlicher Mengen ohne eine nochmalige neue axiomatische Festsetzung nicht folgern lässt. Das so gewonnene Resultat lässt sich auch in seiner allgemeinen Bedeutung leicht verstehen. Es läuft dem Tatbestand parallel, der uns aus der allgemeinen Theorie der endlichen Zahlgrössen geläufig ist. Dort muss die Festsetzung, *wann* zwei Grössen als gleich gelten sollen, erst frei —

[1]) Es entspricht dem von ZERMELO in seinen Grundlagen (Math. Ann. 65) enthaltenen Theorem 19.

natürlich zweckgemäss — geformt werden, ehe man die Frage, *ob* zwei gegebene Grössen als gleich zu gelten haben, in Betracht ziehen kann. Man denke z. B. an die Weierstrassische Theorie der Irrationalzahlen; sie setzt bekanntlich die Gleichheit zweier Zahlen a und b so fest, dass jeder Bestandteil von a kleiner ist als b und jeder Bestandteil von b kleiner als a. Eine solche axiomatische Festsetzung erweist sich also auch im Gebiet der endlichen Mengen, wenn man sie, wie hier, ausschliesslich auf die Mengenbeziehungen, d. h. auf die Nichtaequivalenz von Menge und Teilmenge gründet, als eine Notwendigkeit.

Es fragt sich nur, welche Festsetzung man zweckmässig zu Grunde legt. Beachtet man, dass es sich im Grunde um eine Axiomatik der Grössenlehre handelt, so liegt offenbar nichts näher, als die eben genannte Definition zu benutzen, und dies soll in der Tat geschehen. Wir setzen also fest (*Axiom der Aquivalenz endlicher Mengen*)

II. *Zwei endliche Mengen M und N sind aequivalent, wenn für jede Teilmenge M' und N' die Beziehung $M' \, b \, N$ resp. $N' \, b \, M$ besteht*; d.h.

Aus $M \, d \, M$, $N \, d \, N$, $M' \, b \, N$, $N' \, b \, M$ fur jedes M', N' folgt $M \sim N$.

Hieraus lässt sich der Satz, dass aus $M \, d \, N$ auch $M \sim N$ folgt, unmittelbar folgern. Ehe wir dazu übergehen, wollen wir noch die Berechtigung unseres Axioms und seine Stellung im gesamten Aufbau näher erörtern. Wir wollen zunächst nachweisen, dass von den vier Beziehungen

$$M \, a \, N, \quad M \, b \, N, \quad M \, c \, N, \quad M \, d \, N$$

nur die letzte mit dem Axiom verträglich ist.

Aus $M \, a \, N$ folgt

$$\text{ein } M' \sim N;$$

gemäss unserm Axiom ist aber für jedes M'

$$M' \, b \, N$$

und man erhielte also $N \, b \, N$, was aber nach § 3,3 widerspruchsvoll ist.

Aus $M \, b \, N$ folgt

$$\text{ein } N' \sim M;$$

was analog zur Relation $M \, b \, M$ führt, die ebenfalls widerspruchsvoll ist.

Endlich folgt aus $M \, c \, N$ genau wie eben die widerspruchsvolle Relation $N \, b \, N$.

Unser Axiom kann also in der Tat nur mit der Beziehung $M \, d \, N$ verträglich sein. Dies ist aber auch wirklich der Fall. Die Folgerungen, die sich aus

$$M' \, b \, N \text{ und } M \, d \, N, \text{ aus } N' \, b \, M \text{ und } M \, d \, N$$

ergeben, lauten gemäss § 3, 9, dass für *jedes* M' und N'

$$M' \, b \, M \text{ und } N' \, b \, N$$

ist; sie entsprechen der Endlichkeit von M und N und stellen die in § 4, 4 gefundene Eigenschaft der endlichen Mengen dar.

Zusammenfassend folgt also: Das Axiom II ist nur für endliche Mengen realisiert, und überdies weder im Fall $M \, b \, N$, noch $M \, c \, N$; damit ist aber der Beweis seiner Berechtigung geliefert. *Es ist für die endlichen Mengen und ihre Aequivalenz characteristisch.*

Der Beweis des Aequivalenzsatzes ergiebt sich nun folgendermassen.

Gemäss § 4, Satz 4 ist für jedes M' und N'

$$M' \, b \, M \text{ und } N' \, b \, N;$$

ferner gilt nach Voraussetzung

$$M \, d \, N \text{ und } N \, d \, M,$$

und hieraus folgt nach § 3, 9 sofort

$$M' \, b \, N \text{ und } N' \, b \, M$$

und nunmehr nach unserm Axiom

$$M \sim N.$$

§ 6. *Sätze über Verbindungsmengen.*

Seien M und N einerseits, und $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{N}$ andrerseits fremde Mengen. Zwischen M und $\mathfrak{M}$, sowie zwischen N und $\mathfrak{N}$ besteht je eine der Beziehungen

$$M \, a \, \mathfrak{M}, \; M \, b \, \mathfrak{M}, \; M \, c \, \mathfrak{M}, \; M \, d \, \mathfrak{M} \text{ und}$$

$$N \, a \, \mathfrak{N}, \; N \, b \, \mathfrak{N}, \; N \, c \, \mathfrak{N}, \; N \, d \, \mathfrak{N}.$$

Es ist die Frage, welche Beziehung für

$$(M, N) \text{ und } (\mathfrak{M}, \mathfrak{N})$$

resultiert, wenn wir irgend eine Beziehung der ersten Zeile mit einer Beziehung der zweiten Zeile kombinieren.

Wir beweisen zunächst folgende Sätze

1. Aus $M \, a \, \mathfrak{M}$ und $N \, a \, \mathfrak{N}$ folgt $(M, N) \, a \, (\mathfrak{M}, \mathfrak{N})$.
2. Aus $M \, b \, \mathfrak{M}$ und $N \, b \, \mathfrak{N}$ folgt $(M, N) \, b \, (\mathfrak{M}, \mathfrak{N})$.
3. Aus $M \, c \, \mathfrak{M}$ und $N \, c \, \mathfrak{N}$ folgt $(M, N) \, c \, (\mathfrak{M}, \mathfrak{N})$.
4. Aus $M \, d \, \mathfrak{M}$ und $N \, d \, \mathfrak{N}$ folgt $(M, N) \, d \, (\mathfrak{M}, \mathfrak{N})$.
5. Aus $M \, a \, \mathfrak{M}$ und $N \, d \, \mathfrak{N}$ folgt $(M, N) \, a \, (\mathfrak{M}, \mathfrak{N})$.

Die Beweise von Satz (1), (4), (5) lassen sich folgendermassen zusammenfassen. Die Voraussetzungen lauten gemeinsam

$$M \sim \mathfrak{M} \text{ und } N \sim \mathfrak{N},$$

woraus gemäss Axiom I von § 4

$$(M, N) \sim (\mathfrak{M}, \mathfrak{N})$$

folgt. Im Fall (1) und (5) sind nun M und $\mathfrak{M}$ nach § 4, Satz 3 unendliche Mengen, also gilt dies nach § 4, 8 auch von (M, N) und $(\mathfrak{M}, \mathfrak{N})$ und daher ergiebt sich wieder

$$(M, N)\, a\, (\mathfrak{M}, \mathfrak{N}).$$

Im Fall (4) sind dagegen $M, N, \mathfrak{M}, \mathfrak{N}$ endliche Mengen, also auch (§ 4, 12) (M, N) und $(\mathfrak{M}, \mathfrak{N})$ und daher ist

$$(M, N)\, d\, (\mathfrak{M}, \mathfrak{N})$$

Wir beweisen nun den Satz (2)[1]. Dazu gehen wir von den Relationen

$$M\, b\, \mathfrak{M} \text{ und } N\, b\, \mathfrak{N}$$

aus, also von den Beziehungen

$$\text{kein } M_1 \sim \mathfrak{M} \quad \mathfrak{M}' \sim M,$$
$$\text{kein } N_1 \sim \mathfrak{N} \quad \mathfrak{N}' \sim N,$$

und erhalten zunächst

$$(\mathfrak{M}', \mathfrak{N}') \sim (M, N)$$

Wir folgern nun aus den gegebenen Relationen $M\, b\, \mathfrak{M}$ und $N\, b\, \mathfrak{N}$ mittels $M \sim \mathfrak{M}'$ und $N \sim \mathfrak{N}'$ weiter

$$\mathfrak{M}'\, b\, \mathfrak{M} \text{ und } \mathfrak{N}'\, b\, \mathfrak{N}$$

oder aber (§ 5, 2)

$$\mathfrak{M}' \textit{ nicht} \sim \mathfrak{M}, \quad \mathfrak{N}' \textit{ nicht} \sim \mathfrak{N}$$

und daraus endlich, gemäss Satz (6) von § 5

$$(\mathfrak{M}', \mathfrak{N}')\, b\, (\mathfrak{M}, \mathfrak{N}) \text{ oder}$$
$$(M, N)\, b\, (\mathfrak{M}, \mathfrak{N}).$$

In derselben Weise beweist man den Satz 3. Ein letzter Satz, der sich ableiten lässt, lautet:

6. Ist M eine endliche Menge, so folgt
aus $M\, b\, \mathfrak{M}$ und $N\, d\, \mathfrak{N}$ $(M, N)\, b\, (\mathfrak{M}, \mathfrak{N})$.

---

[1]) Geht man zu Mächtigkeiten über, so bezieht sich der obige Satz auf den Fall, dass

$$\mathfrak{m}_1 < \mathfrak{m}_2 \text{ und } \mathfrak{n}_1 < \mathfrak{n}_2$$

ist; er schliest daraus

$$\mathfrak{m}_1 + \mathfrak{n}_1 < \mathfrak{m}_2 + \mathfrak{n}_2.$$

In der allgemeinen Theorie fehlt noch heute ein Nachweis dieser Folgerung. Sie ist von F. Bernstein unter der Annahme bewiesen worden, dass $\mathfrak{n}_2$ mit $\mathfrak{n}_1$ „vergleichbar" ist. (Math. Ann. 61 (1905) S. 129). Nun scheidet zwar in dem vorliegenden Aufbau die Vergleichbarkeit als offene Frage gemäss Satz 1 von § 4 aus, der Bernsteinsche Beweis stützt sich aber ausserdem auf den Aequivalenzsatz. Der obige Beweis stützt sich dagegen auf das Axiom II von § 4, das ja auch den Bernsteinschen Aequivalenzsatz zur Folge hat.

Wegen $M\, b\, \mathfrak{M}$ hat man nämlich

$$M \sim \mathfrak{M}',$$

wo mit M auch $\mathfrak{M}'$ eine endliche Menge ist. Hieraus und aus $N \sim \mathfrak{N}$ folgt weiter

$$(M, N) \sim (\mathfrak{M}', \mathfrak{N}).$$

Wir unterscheiden nun, ob $\mathfrak{M}$ eine endliche oder unendliche Menge ist. Im ersten Fall sind $(\mathfrak{M}', \mathfrak{N})$ und $(\mathfrak{M}, \mathfrak{N})$ endliche Mengen, ferner ist $(\mathfrak{M}', \mathfrak{N})$ Teilmenge von $(\mathfrak{M}, \mathfrak{N})$ und daher ist gemäss § 4, 4

$$(\mathfrak{M}'\, \mathfrak{N})\, b\, (\mathfrak{M}\, \mathfrak{N}).$$

Ist aber $\mathfrak{M}$ eine unendliche Menge, so ist $(\mathfrak{M}, \mathfrak{N})$ nach § 4, 8 ebenfalls eine unendliche Menge; dagegen ist $(\mathfrak{M}', \mathfrak{N})$ nach § 4, 12 endlich und daher gilt ebenfalls (§ 4, 7)

$$(\mathfrak{M}', \mathfrak{N})\, b\, (\mathfrak{M}, \mathfrak{N}).$$

Wegen $\mathfrak{M}' \sim M$, $\mathfrak{N} \sim N$ folgt daraus weiter

$$(M, N)\, b\, (\mathfrak{M}, \mathfrak{N}).$$

In den andern Fällen lassen sich eindeutige Folgerungen nicht entnehmen. Nur soviel sei bemerkt, dass mit den Relationen

$$M\, a\, \mathfrak{M} \text{ und } N\, b\, \mathfrak{N}$$

jede der beiden Beziehungen

$$(M, N)\, a\, (\mathfrak{M}, \mathfrak{N}) \text{ und } (M, N)\, b\, (\mathfrak{M}, \mathfrak{N})$$

verträglich ist.

§ 7. *Schlussbetrachtung.*

Die vorstehende Untersuchung liefert jedenfalls ein *hinreichendes* Axiomensystem für die Sätze, die die Aequivalenzprobleme der Mengen betreffen. Wird für den Augenblick noch die Bezeichnung $M\, e\, N$ für die Aequivalenz von M und N eingeführt, so handelt es sich genauer gesprochen, um die Kombination der Beziehungen, die durch

$$M\, a\, N,\ M\, b\, N,\ M\, c\, N\ \ M\, d\, N,\ M\, e\, N,\ M\, f\, N,\ M\, t\, N, (M, N)$$

dargestellt sind, und um die Art, wie sie assoziativ einander bedingen und sich mit einander verbinden. Ob die aufgestellten Axiome sämtlich notwendig sind oder auch entbehrliche Bestandteile enthalten, mag offen bleiben. Abgesehen von den Axiomen mehr formaler Bedeutung, wie die über $M\, e\, N$, $M\, f\, N$, $M\, t\, N$ sind es wesentlich die folgenden, die die materiellen Stützen des Aufbaues darstellen: Das Axiom der *Verknüpfung*, die Axiome über die *Aequivalenz der Teilmengen* und der *Verbindungsmengen*, die Axiome über die *Nichtaequivalenz* der Verbindungsmengen *nicht aequivalenter Mengen* und

das Axiom über die *Aequivalenz endlicher Mengen.* Die Characterisirung, die in diesen Bezeichnungen enthalten ist, zeigt schon die Verschiedenheit der Gebiete, denen sie angehören, und zeigt auch ihre allgemeine Notwendigkeit für den Aufbau.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, ist die vorstehende Betrachtung zugleich eine Axiomatik der Grössenlehre; in der Tat ist ja von den Elementen der Menge nirgends die Rede. Dies ist auch die Tatsache, die dem in § 3 gefundenen Resultat seine Stellung im axiomatischen Aufbau anweist. Wir fanden dort, dass mit den Beziehungen $M\,d\,N$ und $N\,d\,P$ auch die Folgerung $M\,a\,P$ verträglich ist. Sie könnte deshalb an sich ebenfalls als axiomatische Festsetzung an Stelle des Axioms II eingeführt werden. Wie wir sahen, bewirkt sie als weitere Folgerung, dass aus $M\,a\,P$ und $P\,d\,N$ sich $M\,d\,N$ ergiebt, und liefert ebenfalls ein in sich widerspruchsfreies System von Beziehungen. Es liess sich durch die Formeln

$$(a\,a) = (d\,d) = a; \quad (a\,d) = (d\,a) = d$$

darstellen.

Dies wollen wir nun deuten. Zunächst ist zu beachten, dass in die vorstehenden Schlüsse die Beziehungen $M b N$ und $M c N$ nicht eingehen, dass es sich bei ihnen vielmehr nur um $M\,a\,N$ und $M\,d\,N$ und deren Kombinationen handelt. Nur auf sie beziehen sich also die obigen Regeln und auf sie beschränke ich mich zunächst. Die Aufgabe ist dann, Objecte mit Grössencharacter zu finden, die sich diesen Regeln fügen. Die in § 3 erwähnte Analogie mit den Vorzeichenregeln macht dies leicht. Man erreicht es, indem man *entgegengesetzte Grössen* in Betracht zieht, deren Teile zum Ganzen in der durch (a) festgelegten Beziehung stehen, also der Dedekindschen Definition genügen; die Beziehung $M\,a\,N$ gilt dann für gleichartige, dagegen $M\,d\,N$ für entgegengesetzte Objecte. Einseitig begrenzte Geraden von unendlicher Länge aber entgegengesetzter Richtung bilden ein einfaches Beispiel, falls man als Teilmenge jeden ebenfalls unendlichen Bestandteil betrachtet und die Aequivalenz z. B. durch eineindeutige Aehnlichkeitsabbildung definirt. Für je zwei von ihnen besteht dann entweder die Relation (a) oder (d).

Man kann leicht erreichen, dass auch die Beziehungen (b) und (c) auftreten. Dies geschieht so, dass man auch *Paare* entgegengesetzt gerichteter Geraden als Objecte zulässt. Für je zwei solche Paare besteht dann die Beziehung (a), für jedes Paar und eine einzelne Gerade die Beziehung (b) oder (c), und für je zwei einzelne Geraden die Beziehung (a) oder (d). Die Gesetze

$$(a\,a) = (d\,d) = a, \quad (a\,d) = (d\,a) = d$$

bleiben offenbar bestehen. Beziehungen (bb), (bd), (dc), und (cc) sind unmöglich. Dagegen giebt es hier eine Regel für (bc); es kann sowol (a) wie (d) resultieren. Endlich ergeben die Beziehungen

$$(a\,b)\ (b\,a)\ (d\,b),\ (a\,c)\ (c\,a)\ (c\,d)$$

(b) oder (c) als Resultat.

Die Tatsache, dass die Cantorsche Theorie die Unvereinbarkeit der Annahme, M und N seien unendliche Mengen, mit der Beziehung $M\,d\,N$ des § 3 nicht nachtzuweisen vermochte, erfährt hierdurch neues Licht. Denn die Zulassung von Elementen von zweierlei Art, die einander entgegengesetzt sind, streitet weder gegen den Mengenbegriff als solchen, noch auch gegen die Dedekindsche Definition der unendlichen Mengen und die auf ihr ruhenden Eigenschaften. Für den so erweiterten Mengenbegriff kann aber, wie wir sahen, im Fall unendlicher Mengen auch die Beziehung $M\,d\,N$ realisiert sein. Wie weit sich auf solche Mengen die weiteren Begriffe und Sätze der Cantorschen Theorie übertragen lassen, mag an dieser Stelle auf sich beruhen bleiben.

Nur das sei noch erwähnt, dass die allgemeine Weiterführung der bisher gefundenen Resultate in erster Linie die Beziehung der Menge zu ihren Elementen, ferner den Ordnungsbegriff u.s.w. ins Auge zu fassen hat. Ich will noch kurz zeigen, wie man die Elemente der Menge auf der hier vorhandenen Grundlage einführen kann. Voranzustellen ist das folgende Axiom:

I. *Jede Menge enthält Teilmengen, die nicht mehr selbst in Teilmengen zerlegbar sind;* sie heissen unzerlegbare Teilmengen oder *Elemente*. Sie sollen durch

$$m\,T\,M \text{ oder kürzer durch } m$$

bezeichnet werden. Von ihnen gilt der Satz:

Ist $M \sim N$, so kann eine nicht zerlegbare Teilmenge von M keiner zerlegbaren Teilmenge von N aequivalent sein und umgekehrt.

Aus der Aequivalenz $M \sim N$ folgt nämlich nach Axiom I von § 3 zu jedem M' die Existenz einer Teilmenge N' von N, so dass

$$M' \sim N'$$

ist. Würde nun $m = M'$ ein zerlegbares N' bedingen und wäre N'' eine Teilmenge von N', so folgt aus $M' \sim N'$ gemäss demselben Axiom, dass N'' die Existenz einer Teilmenge von m bedingt, die zu N'' aequivalent ist; was aber einen Widerspruch darstellt.

Von diesem Tatbestand kann man nun wieder verlangen, dass er auch umgekehrt gilt; d. h. man kann fordern:

II. *Zwei Mengen M und N sind aequivalent, wenn jedem Element von M ein Element von N zugehört und umgekehrt.*

Dass diese Forderung an sich widerspruchsfrei ist, wurde ebengezeigt; dass sie auch den allgemeinen Axiomen genügt, die die Aequivalenzbeziehung regeln (§ 1, I und II, § 3, I, § 4, I), ist leicht zu sehen. Damit möge diese Betrachtung ihren Abschluss finden. Auf die Frage, wie mit der Einführung der Elemente und der neuen Aequivalenzbeziehung sich der axiomatische Aufbau ändern würde, soll hier nicht weiter eingegangen werden.

Jedenfalls entspricht die vorstehende Untersuchung den Forderungen, die im Anfang gestellt wurden. Sie sieht von allen Wortdefinitionen ab und benutzt ausschliesslich *Beziehungen* zwischen den Objecten, von denen sie handelt. Die Axiome liefern die Grundregeln für das Operieren mit ihnen. Gerade um dies deutlich hervortreten zu lassen, ist jedem Axiom und jedem Satz die ihm entsprechende formale Ausdrucksweise, also die Bindung, die die bezüglichen Beziehungen durch den Satz oder das Axiom erfahren, gegeben worden. Auch sind die einzelnen Axiome immer erst dann eingeführt worden, wenn sie für den Fortgang der Beweise nötig waren.

Wiskunde. — De Heer W. KAPTEYN biedt eene mededeeling aan van den Heer N. G. W. H. BEEGER: „*Over de ontbinding van de priemidealen van een getallenlichaam in 't cirkellichaam der l^h-de-machts-wortels uit de eenheid.*"

(Mede aangeboden door den Heer JAN DE VRIES).

In 't laatstverschenen deel van de „Mathematische Zeitschrift" [1]) heeft de Heer T. RELLA de ontbinding der priemidealen van een getallenlichaam gegeven, in 't cirkellichaam der l-de-machts-wortels uit de eenheid. l is daarbij een priemgetal. Ik wil in 't volgende laten zien dat zijne methode ook uitgebreid kan worden tot 't geval dat men, in plaats van 't zooeven genoemde cirkellichaam, dat der l^h-de-machts-wortels neemt. Aan zijne methode moeten dan echter enkele beschouwingen worden toegevoegd.

l zij een oneven priemgetal; $\zeta = e^{\frac{2\pi i}{l^h}}$; k een getallenlichaam dat met $k(\zeta)$ een deellichaam van den graad $m = a l^{h-h'-1}$ gemeen heeft, waarbij a een deeler van $l-1$ beteekent. Het uit k en $k(\zeta)$ samengestelde lichaam (k, ζ) is dan ten opzichte van k relatief-cyclisch en van den relatieven graad $\frac{\varphi}{m}$, wanneer we, ter bekorting, φ in plaats van $\varphi(l^h)$ schrijven. In (k, ζ) gelden nu de volgende ontbindingstheorema's:

1. Zij p een van l verschillend priemgetal, $\mathfrak{p}$ een in p opgaand priemideaal van k van den graad f. Stel dat $p \; (mod\; l^h)$ tot den exponent f_0 behoort, en dat ff' het kleinste gemeene veelvoud van f en f_0 is. Dan kan $\mathfrak{p}$ in (k, ζ) ontbonden worden in 't product van z' priemidealen van den relatieven graad f', waarbij $\frac{\varphi}{m} = f'z'$.

2. Zij $\mathfrak{l}$ een in l opgaand priemideaal van k van den graad f en $l = \mathfrak{l}^e \mathfrak{a}$, $(\mathfrak{a}, \mathfrak{l}) = 1$; d de grootste gemeene deeler van e en $\varphi(l^{h-h'})$; n het grootste geheele getal waarvoor een congruentie

$$-l \equiv \alpha^n \; (mod\; \mathfrak{l}^{e+1})$$

bestaat, waarbij α een geheel getal van k voorstelt; d_1 de grootste

[1]) Band 5. Bladz. 11.

gemeene deeler van n en $\varphi(l^{h-h'})$ dan is m een deeler van d_1 en d_1 een deeler van d. Stelt men $d = f'd_1 = f'z'm$ dan geldt in (k, ζ) de ontbinding

$$\mathfrak{l} = (\mathfrak{L}\,\mathfrak{L}_1 \ldots . \mathfrak{L}_{z'-1})^{\frac{\varphi}{d}} \quad ; \quad N_k(\mathfrak{L}_i) = \mathfrak{l}^{f'}.$$

Het bewijs van 1. is geheel 't zelfde als voor 't overeenkomstige theorema door den Heer RELLA gegeven is, wanneer men daarin de noodige veranderingen van l in l^h en van $l-1$ in φ aanbrengt.

Om het bewijs van 2. te geven, diene het volgende:

We stellen eerst k samen met $k\left(e^{\frac{2\pi i}{l^{h-h'}}}\right)$ tot een lichaam k_1. Dan is k_1 ten opzichte van k relatief-cyclisch en van den relatieven graad $\frac{l-1}{a}$. Dit getal is niet deelbaar door l. Is dus in k_1

$$\mathfrak{l} = (\mathfrak{L}'\,\mathfrak{L}'_1 \ldots . \mathfrak{L}'_{z'-1})^{g'}$$

dan bezit 't priemideaal $\mathfrak{L}'$ geen vertakkingsgroep omdat de graad van deze groep een macht van l moet zijn en een deeler van $\frac{l-1}{a}$[1].

Hieruit volgt verder dat g' niet door l deelbaar is, omdat de hoogste macht van l die op g' deelbaar is, gelijk is aan den graad van de vertakkingsgroep. Men kan nu 't bewijs van den Heer RELLA op den voet volgen en daarin telkens de kleine veranderingen, die alleen bestaan in 't vervangen van l door $l^{h-h'-1}$ en van $l-1$ door $\varphi(l^{h-h'})$, aanbrengen. Het blijkt dan dat de betrekking

$$g' = \frac{\varphi(l^{h-h'})}{d} e'$$

bestaat. Er volgt uit dat e' niet door l deelbaar is. Volgens het veranderde bewijs vindt men nu, evenals de Heer RELLA, $e' = 1$ en ook de verdere resultaten. Met het oog op ruimtebesparing zal ik dit alles hier achterwege laten. Men vindt in k_1 de ontbinding:

$$\mathfrak{l} = (\mathfrak{L}'\,\mathfrak{L}'_1 \ldots . \mathfrak{L}'_{z'-1})^{\frac{\varphi(l^{h-h'})}{d}} \quad ; \quad N_k(\mathfrak{L}'_i) = \mathfrak{l}^{f'} \quad . \; . \; . \quad (1)$$

Nu heeft k_1 met $k\left(e^{\frac{2\pi i}{l^{h-h'+1}}}\right)$ het gemeenschappelijke deellichaam $k\left(e^{\frac{2\pi i}{l^{h-h'}}}\right)$. We stellen k_1 samen met $k\left(e^{\frac{2\pi i}{l^{h-h'+1}}}\right)$ tot een lichaam k_2. Dan is k_2 relatief-cyclisch ten opzichte van k_1 en van den relatieven graad l. En het lichaam k_2 zouden we ook gekregen hebben, indien

[1] Zie WEBER „Lehrbuch der Algebra" II. Bl. 664 en volgende.

we in eens k met het laatstgenoemde cirkellichaam hadden samengesteld.

Is ξ het voortbrengend getal van k_1 en $Z = e^{\frac{2\pi i}{l^{h-h'+1}}}$ dan vormen de getallen

$$\xi^i Z^j \qquad i = 0, 1, \ldots . g - 1$$

$j = 0, 1, \ldots . \varphi(l^{h-h'+1}) - 1$ als g de graad van k_1 is, een basis van k_2. De relatieve substituties van k_2 ten opzichte van k_1 zijn van den vorm $(Z : Z^b)$. Het element, dat hierbij behoort, is

$$\mathfrak{E} = \{\ldots , \xi^i (Z^j - Z^{jb}), \ldots .\}$$ [1])

Hieruit blijkt dat dit element door het priemideaal $\mathfrak{l}_0 = (1 - Z)$ deelbaar is. En omdat het een ideaal van k_2 is, is 't dus deelbaar door $\mathfrak{L}''$ als dit ideaal in k_2 in l opgaat. Dan is ook de relatieve different $\mathfrak{D}_{k_1}$ van k_2 door $\mathfrak{L}$ deelbaar. Volgens een bekend theorema [2]) is dan $\mathfrak{L}''$ een relatief-invariant (ambiges) priemideaal en $\mathfrak{L}''^l$ een priemideaal van k_1. Zoo is derhalve gevonden dat in k_2:

$$\mathfrak{L}'_i = \mathfrak{L}''_i{}^l \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

waaruit volgt, als men de norm n_{k_1} ten opzichte van k_1 neemt:

$$n_{k_1}(\mathfrak{L}''_i) = \mathfrak{L}'_i$$

Stelt men nu weer k_2 samen met $k\left(e^{\frac{2\pi i}{l^{h-h'+2}}}\right)$ tot een lichaam k_3 dan is in k_3 weer

$$\mathfrak{L}'''_i = \mathfrak{L}''_i{}^l \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Zoo voortgaande vindt men, door (1), (2), (3), ... te combineeren, de te bewijzen ontbinding.

Ten slotte maak ik nog de opmerking dat de hier bewezen theorema's evenals die van RELLA, ook gelden voor $m = 1$.

---

[1]) BACHMANN, „Allgemeine Arithmetik der Zahlenkörper", blz. 450.

[2]) Zie HILBERT. „Bericht über die Th. d. a. Zahlkörper. Jahresb. d. D. M. V. Band IV. Satz. 93.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer J. TRESLING: „*Afleiding van een formule voor de temperatuur-afhankelijkheid der snelheidsconstanten bij gasreacties uit een beeld.*"

(Mede aangeboden door den Heer EHRENFEST).

BOLTZMANN leidde een formule af voor de evenwichtsconstante bij gasreacties, door zich van de dissociatie een bepaald beeld te vormen. Er is slechts een zeer kleine berekening noodig om, uitgaande van een dergelijk beeld, de temperatuur-afhankelijkheid van de snelheidsconstanten bij gasreacties te leeren kennen. Daar dit niet algemeen bekend schijnt te zijn, lijkt het mij niet onnuttig hierop te wijzen.

Bij de dissociatie zullen we b.v. denken aan die van J_2 in $J + J$. Het beeld van de dissociatie stellen we ons als volgt voor.

Een jodiumatoom zij een krachtcentrum. Het zal alleen op een naburig jodiumatoom werken, indien zijn afstand ligt tusschen a en $a + da$. Een bol met straal a noemen we de attractiespheer van het atoom.

De werking zal zoodanig zijn, dat bij het doorschrijden van deze laag da, naar elkaar toe, de potentieele energie zal afnemen van 0 tot ψ (ψ een neg. grootheid zijnde). Paren, waarvan de deelen een afstand hebben kleiner dan a, zullen we voor J_2-moleculen aanzien.

De kinetische gastheorie leert kennen [1]) het aantal n_1 enkelvoudige atomen en het aantal n_p paren, dat we in het gas te verwachten hebben, n.l.

$$n_1 = Ae^{-hmc^2}\, du\, dv\, dw\, dx\, dy\, dz$$

$$n_p = A^2 e^{-hm(c^2+c'^2)-2h\psi}\; du\, dv\, dw\, dx\, dy\, dz\, du'\, dv'\, dw' dx'\, dy'\, dz'$$

met de afkortingen

$$h = \frac{1}{2kT} \qquad c^2 = u^2 + v^2 + w^2 \qquad c'^2 = u'^2 + v'^2 + w'^2.$$

Hierin is A bepaald, doordat gegeven is de totale hoeveelheid jodium.

Ieder paar, waarvan de atomen in elkaars werkingsspheer liggen, vormt een molecuul. Kiezen we nu willekeurig in ieder molecuul één atoom als „het eerste" en het andere als „het tweede". Dan

[1]) B.v. JEANS. The dynamical theory of gases. 2nd Ed. pg. 92 s.q.q., pg. 211 s.q.q.

zien we, dat het aantal moleculen n_2, waarvan het eerste atoom in een gebied $dx\,dy\,dz\,\,du\,dv\,dw$ en het tweede in een gebied $dx'\,dy'\,dz'\,du'\,dv'\,dw'$ ligt, gegeven is door de helft van n_p dus [1])

$$n_2 = \tfrac{1}{2}\,A^2 e^{-hm(c^2+c'^2)-2h\psi}\quad dx\,dy\,dz\,du\,dv\,dw\,dx'\,dy'\,dz'\,du'\,dv'\,dw'$$

Voeren we in de coördinaten van het zwaartepunt en de relatieve coördinaten voor een paar n.l.

$$X_z = \tfrac{1}{2}(x + x') \qquad \text{enz.} \qquad X_r = x' - x \qquad \text{enz.}$$

$$\xi = \tfrac{1}{2}(u + u') \qquad \text{enz.} \qquad \alpha = u' - u \qquad \text{enz.}$$

en korten we af

$$\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = C^2 \qquad \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = V^2 \qquad X_r^2 + Y_r^2 + Z_r^2 = r^2$$

dan krijgt men voor n_2

$$n_2 = \tfrac{1}{2}\,A^2 e^{-2hmC^2}\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\,dX_z\,dY_z\,dZ_z\,e^{-\frac{1}{2}hmV^2-2h\psi}\,d\alpha\,d\beta\,d\gamma\,4\pi\,r^2\,dr$$

Het aantal atomen per volume-eenheid, vinden we door een integratie van n_1 over u, v, w en na deeling door $dx\,dy\,dz$, daar we denken aan een verdund gas, zooals verder steeds, n.l.

$$\nu_1 = A\left(\sqrt{\frac{\pi}{hm}}\right)^3$$

Het aantal moleculen per volume-eenheid volgt analoog uit n_2, n.l.

$$\nu_2 = \tfrac{1}{2}\,A^2 e^{-2h\psi}\left(\sqrt{\frac{\pi}{2hm}}\right)^3\left(\sqrt{\frac{2\pi}{hm}}\right)^3\omega\,. \quad . \quad . \quad . \qquad (1)$$

wanneer ω het volume van de werkingsspheer aangeeft.

We vinden dus voor de dissociatieconstante K de formule

$$K = \frac{\nu_2}{\nu_1^2} = \tfrac{1}{2}\,\omega\,e^{-2h\psi} = \tfrac{1}{2}\,\omega\,e^{-\frac{\psi}{kT}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (I)$$

Overgaande tot de snelheidsconstanten redeneeren we als volgt. Een aantal jodiummoleculen per volume-eenheid, zal zich spontaan dissocieeren en wel met een snelheid evenredig aan het aantal aanwezige moleculen, dus

$$\frac{d\nu_2}{dt} = -\,k_1\,\nu_2$$

De atomen zullen zich spontaan associeeren en wel met een snelheid evenredig aan het aantal paren atomen. Hierdoor zal het aantal moleculen toenemen, dus

$$\frac{d\nu_2}{dt} = k_2\,\nu_1^2$$

In den stationairen toestand moet dus

$$k_1\,\nu_2 = k_2\,\nu_1^2 \quad \text{of} \quad \frac{\nu_2}{\nu_1^2} = \frac{k_2}{k_1} = K.$$

---

[1]) Op dezen factor $\frac{1}{2}$, wees mij Prof. LORENTZ.

De waarde van K is boven al reeds gevonden.

Het is echter duidelijk, dat men, het beeld voor de dissociatie accepteerend, ook gemakkelijk de snelheidsconstante k_1 berekent. We hebben daartoe na te gaan, welke fractie der aanwezige moleculen per tijdseenheid dissocieert, of wel, bij hoeveel van de moleculen één der constituenten de attractiespheer van den anderen per tijdseenheid verlaat.

Neem een oppervlakte-element $d\sigma$ van de attractiespheer.

Het aantal atomen, dat per tijdseenheid dit vlakte-element van de attractiespheer van het andere atoom naar buiten passeert, bedraagt

$$\tfrac{1}{2} A^2 e^{-2hmC^2} \; d\xi \, d\eta \, d\zeta \, dX_z \, dY_z \, dZ_z \int v_n \, e^{-\frac{1}{2}hmV^2-2h\psi} \; d\alpha \, d\beta \, d\gamma \, d\sigma$$

wanneer v_n de comp. van de rel. snelheid in de richting loodrecht op het oppervlak voorstelt.

Nemen we voor de α richting, de richting van de normaal, dan kan ik voor het bedoeld aantal schrijven

$$\tfrac{1}{2} A^2 e^{-2hmC^2} \; d\xi \, d\eta \, d\zeta \, dX_z \, dY_z \, dZ_z \int \alpha \, e^{-\frac{1}{2}hmV^2-2h\psi} \; d\alpha \, d\beta \, d\gamma \, d\sigma. \qquad (2)$$

De integratiegrenzen voor α, β en γ worden als volgt bepaald.

De bewegingsvergelijkingen der beide atomen luiden:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = - \varphi(r) \frac{x'-x}{r} \quad \text{enz.}$$

$$m \frac{d^2x'}{dt^2} = + \varphi(r) \frac{x'-x}{r} \quad \text{enz.}$$

Indien $\psi(r)$ de potentieele energie der beide atomen voorstelt, wanneer ze zich op een afstand r bevinden, dan is $\varphi(r) = - \dfrac{\partial\psi}{\partial r}$.

Door aftrekking vindt men als verg. voor de rel. beweging

$$m \frac{d\alpha}{dt} = 2\,\varphi(r) \frac{X_z}{r} \; . \text{ enz.}$$

Vermenigvuldigen we deze 3 verg. resp. met α, β en γ en tellen ze samen dan krijgen we de energieverg.

$$\tfrac{1}{2} m \frac{d(\alpha^2+\beta^2+\gamma^2)}{dt} = -2 \frac{\partial\psi}{\partial r} \left(\frac{X_z}{r}\alpha + \frac{Y_z}{r}\beta + \frac{Z_z}{r}\gamma \right) = -2 \frac{d\psi}{dt}$$

dus

$$\tfrac{1}{2} m (\alpha^2+\beta^2+\gamma^2) + 2\,\psi = C.$$

De werking van wat ik noemde de attractiespheer, zal ik mij voorstellen als die van een hard schilletje, waartegen de atomen inwendig kunnen botsen. Zoolang de snelheid gering is, is de bot-

sing veerkrachtig. Het schilletje zal daarentegen een sterke normale botsing niet kunnen weerstaan. Wanneer de radiale relatieve component α groot genoeg is, zullen de 2 inwendig botsende deeltjes elkaars werkingsspheer kunnen verlaten. Ook hierbij zullen vóór en na de tangentieele snelheidscomponenten dezelfde zijn. Echter de normaalcomponent zal zijn grootte veranderen. Dus voor en na botsing zal $\frac{1}{2} m\alpha^2 + 2\psi$ dezelfde waarde behouden.

De integratiegrenzen voor β en γ moeten dus worden genomen van $-\infty$ tot $+\infty$ en voor α van een positieve waarde, die voldoet aan $\frac{1}{2} m\alpha^2 + 2\psi = 0$ tot $\alpha = \infty$.

Met deze grenzen levert de integratie naar α, β en γ in (2)

$$\text{een factor } \frac{\pi}{2}\left(\frac{2}{hm}\right)^2$$

Noemen we het oppervlak van de schil S. De oppervlakte-integraal in (2) geeft een factor S.

De integratie naar ξ, η, ζ —

$$\text{een factor } \left(\frac{\pi}{2\,hm}\right)^{3/2}$$

Zoodat we ten slotte vinden voor het aantal moleculen, dat per tijdseenheid en per volume-eenheid dissocieert het bedrag

$$\frac{1}{2} A^2 \frac{\pi}{2}\left(\frac{2}{hm}\right)^2 \left(\frac{\pi}{2\,hm}\right)^{3/2} \times S.$$

Deelen we dit door het aantal moleculen (1) per volume-eenheid aanwezig, dan krijgen we voor de snelheidsconstante de betrekking

$$k_1 = \frac{S}{\omega}\, e^{2h\psi} \frac{1}{\sqrt{2\pi hm}} = \frac{S}{\omega}\, e^{-\frac{\psi}{kT}} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

terwijl uit (I) en (II) volgt voor k_2

$$k_2 = \frac{1}{2} S \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (III)$$

De k_2 kan natuurlijk op dezelfde wijze worden gevonden als k_1.

Tot dusver hebben we aangenomen, dat een botsing steeds aanleiding geeft tot een verbinding. De beteekenis van $k_2 v_1^2$ is dus het aantal botsingen per tijd- en volume-eenheid, waarvoor men vindt [1])

$$k_2 v_1^2 = \frac{1}{2} v_1^2 S \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

in overeenstemming met III.

Dit geeft dus een verificatie van de verg. $K = \dfrac{k_2}{k_1}$

---

[1]) B.v. BOLTZMANN, Vorl. über Gastheorie I, pag. 69.

Voor de logarithmen der konstanten heeft men dus de volgende temperatuurfuncties:

$$lg\,K = -\frac{\psi}{kT} + lg\frac{\omega}{2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (I')$$

$$lg\,k_1 = \frac{\psi}{kT} + \tfrac{1}{2}\,lg\frac{kT}{\pi m} + lg\frac{S}{\omega} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (II')$$

$$lg\,k_2 = \tfrac{1}{2}\,lg\frac{kT}{\pi m} + lg\frac{S}{2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (III')$$

Prof. F. E. C. SCHEFFER, wien ik bovenstaande berekening liet zien, maakte er mij op opmerkzaam, dat een form. als (III') wel niet geldig zou zijn, zoolang er geen term van de gedaante $\frac{\psi}{kT}$ in voorkomt, en hij meende ook te mogen aannemen, dat dikwijls 2 atomen, wanneer ze elkaar naderen en botsen, slechts onder zekere voorwaarden zich tot een molecuul zullen combineeren, b.v. dat daarvoor de relatieve snelheid der deeltjes een zeker bedrag moet overschrijden.

Het beeld behoeft slechts zeer weinig te worden veranderd om rekening te houden met de meening van den Heer SCHEFFER en om meer algemeene formules te krijgen dan (II') en (III').

Zal een atoom alleen in de attractiespheer van een ander doordringen, wanneer de relatieve centrale snelheid een zeker bedrag overschrijdt, dan kunnen we dit eenvoudig bereiken, door aan te nemen, dat even buiten de attractieschil, zich nog een kleine schil bevindt, waarin de atomen elkaar afstooten. Van buiten komende, zal een atoom tot een ander naderend, door de buitenste laag doorgedrongen, een energiewinst van ψ_1 hebben verkregen en kan dus slechts deze doordringen, zoo zijn kinetische energie het daartoe in staat stelt. Verder gaand, zal het na het doordringen door de binnenste laag een negatieve hoeveelheid energie ψ_2 er bij gekregen hebben.

We kunnen nu weer de boven gegeven berekening herhalen (I) en (I') blijven bestaan, indien we slechts stellen $\psi = \psi_1 + \psi_2$.

Om af te leiden welke fractie der moleculen per tijdseenheid en per volume-eenheid dissocieert, hebben we de integratie in (2) naar a slechts uit te strekken van een waarde voor a, die voldoet aan $\frac{1}{2}\,hma^2 + 2\,h\psi_2 = 0$ tot aan $a = \infty$.

Het resultaat is een formule als II, wanneer we daarin ψ vervangen door ψ_2. De derde formule krijgen we weer door deeling, ze is ook direct te verkrijgen.

Ze luiden:

$$lg\,K = -\frac{\psi_1+\psi_2}{kT} + lg\frac{\omega}{2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I'')$$

$$lg\,k_1 = \frac{\psi_2}{kT} + \tfrac{1}{2}\,lg\frac{kT}{\pi m} + lg\frac{S}{\omega} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II'')$$

$$lg\,k_2 = -\frac{\psi_1}{kT} + \tfrac{1}{2}\,lg\frac{kT}{\pi m} + lg\frac{S}{2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (III'')$$

Hiervan is (I'') in overeenstemming met de bekende thermodynamische betrekking

$$\frac{d\,lg\,K}{dt} = \frac{Q}{RT^2}.$$

HEMPTINNE en BEKAERT [1]) hebben een snelheidsconstante bepaald bij de verbinding $(C_2H_5)_3N + C_2H_5B_r \rightarrow (C_2H_5)_4NB_r$.

Hierbij vinden ze een temperatuur-afhankelijkheid, die wel door een form. als III'', doch niet door één als III' tot uitdrukking gebracht kan worden.

Hetzelfde geldt voor een verbinding onderzocht door VON HALBAN. [2])
KRÜGER [3]) gaat geheel te werk bij een berekening als ik in het 1e deel en vindt dus temperatuurfuncties als in $I' \ldots III'$. Zijn model is dus te eng.

De bedoeling van deze mededeeling is te laten zien, hoe men gemakkelijk daaraan kan ontkomen, door een iets ruimer model te verzinnen. KRÜGER daarentegen meende uitdrukkelijk het idee te moeten verwerpen, dat voor verbinding eerst een zekere minimale relatieve snelheid noodig zou zijn. [4])

Er wordt natuurlijk niet gepretendeerd, dat in éénig geval een form. als (II'') of (III'') zal gelden. Om een juiste formule te kunnen berekenen, moet men natuurlijk het mechanisme juist kennen en daar dit, voor de denkbaar eenvoudigste dissociatie, die van waterstof, nog niet het geval is, moet men zich voorloopig met een beeld tevreden stellen.

Wanneer VAN DER WAALS zijn toestandsverg. afleidt en daarbij de moleculen beschouwt als veerkrachtige botsende lichaampjes, gebruikt hij hierdoor een beeld, dat zeker niet met de werkelijkheid overeenkomt. Maar toch kan de $\sqrt[3]{b}$, zooals BOHR meent, wel zoo ongeveer met den straal van een ring worden vergeleken. Zooals wel niemand het quantitatieve inzicht zal ontkennen, dat de beschouwingen

---

[1]) HEMPTINNE und BEKAERT, Zeitschr. f. physik. Chem. **28**, 236 (1898)

[2]) HANS VON HALBAN ib. LXXVII 6. pag. 731—733.

[3]) F. KRÜGER, Göttinger Nachrichten, 1908, pag 318 s.q.q.

[4]) Zie verder K. F. HERZFELD, „Zur Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten". Ann. der Phys. 59, pag. 635.

van VAN DER WAALS hebben gegeven, niettegenstaande het speciale beeld, zoo zouden, naar ik geloof, wanneer de hier gegeven formules experimenteel zijn doorgewerkt, ook deze eenigszins een quantitatief inzicht kunnen geven.

De vorige beschouwingen liggen natuurlijk geheel buiten het kwantengebied. De soortelijke warmte komt dan ook overeen met die bij 6 vrijheidsgraden.

Natuurkundig Laboratorium, Delft.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer H. HULSHOF: „*De osmotische druk, opgevat als een capillair verschijnsel*".

(Mede aangeboden door den Heer P. ZEEMAN).

In deze mededeeling zal getracht worden eene verklaring te geven van het ontstaan van den osmotischen druk, door het optreden van dezen druk op te vatten als een gevolg van capillaire werking. Ofschoon er nog wel moeilijkheden overblijven, kon toch, naar het mij voorkomt, eene poging in deze richting worden gedaan. Het uitgangspunt zal hetzelfde zijn dat in eene vroegere mededeeling (Verslagen Koninkl. Akademie van Wetensch. te Amsterdam, Jan. 1900) gekozen werd ter bepaling van de oppervlakte-spanning en waarbij werd aangenomen dat in een punt der overgangslaag vloeistof-damp de invloed der attractie in verschillende richtingen eene verschillende waarde heeft. Voor een vlak, dat in de richting der overgangslaag loopt, is p_1 de geheele kracht per vlakte-eenheid (druk), door de stof aan den eenen kant van het vlak op die aan den anderen kant uitgeoefend. Zij is samengesteld uit de attractie q_1 en wat men den thermischen druk ϑ kan noemen, zoodat

$$p_1 = -q_1 + \vartheta.$$

Ook bij een vlakte-element loodrecht op de overgangslaag kan men spreken van de totale kracht, die het deel van het stelsel aan de eene zijde op het deel aan de andere zijde uitoefent, d. i. van den druk p_2 en van de aantrekking tusschen beide deelen q_2 en van den thermischen druk ϑ, zoodat

$$p_2 = -q_2 + \vartheta.$$

In plaats van de attractie q_1 en q_2 spreekt men ook wel van den moleculairen druk M_1' en M_2'; $q_1 = M_1'$ en $q_2 = M'_2$; in homogene phase is $q = M' = a\varrho^2 = \frac{a}{v^2}$ De thermische druk $\vartheta = \frac{MRT}{v-b}$ heeft, naar aangenomen wordt, eene waarde, die in alle richtingen even groot is en ook even groot als in eene homogene phase van de dichtheid, die in het beschouwde punt bestaat.

$$p_1 + M_1' = p_2 + M_2' = p + M' = \vartheta.$$

De index 1 heeft betrekking op de richting loodrecht op de overgangslaag, de index 2 op eene richting in deze laag; van de zwaartekracht wordt aangenomen dat zij slechts de lagen horizontaal doet zijn; de hoogte h meten wij van beneden naar boven, loodrecht op de overgangslaag. Differentieeren wij de verschillende grootheden naar h, waarbij bedacht moet worden dat p_1 eene constante waarde heeft, dan verkrijgt men

$$dM_1' = dp_2 + dM_2' = dp + dM'.$$

De energie ter hoogte h wordt met weglating der constante voorgesteld door

$$\varepsilon = -a\varrho - \frac{c_2}{2}\frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{c_4}{4!}\frac{d^4\varrho}{dh^4} \cdots,$$

waarin $\varrho = \frac{1}{v}$. Splitst men deze energie in een gedeelte ε', dat overeenkomt met de homogene phase en een gedeelte ε'', dan kan men schrijven

$$\varepsilon = \varepsilon' + \varepsilon''$$

Nu eischt het stationnair evenwicht, dat zoowel in de homogene phase als in de overgangslaag hetzij vloeistof-damp hetzij vloeistof-vasten wand

$$\varepsilon - \tau\eta + p_2 v = \mu M$$

een constante waarde heeft. Hierin stelt p_2 dus den druk voor in de richting der overgangslaag; in de homogene phase heeft hij dezelfde waarde als de standvastige druk in het vat. De vergelijking drukt uit dat in elkanders nabijheid gelegen lagen een zelfde aantal deeltjes tegen elkaar zullen uitwisselen in denzelfden tijd.

De verandering, die de attractie (moleculaire druk) in de richting van h van punt tot punt ondergaat, is:

$$dM_1' = -2\varrho\, d\varepsilon = -2\varrho\,(d\varepsilon' + d\varepsilon'') = 2a\varrho\, d\varrho - 2\varrho\, d\varepsilon''.$$

Dit volgt uit de waarde van

$$M_1' = a\varrho^2 + c_2\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{c_2}{2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2$$

in verband met

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - a\varrho - \frac{c_2}{2}\frac{d^2\varrho}{dh^2}.$$

$$dp + dM' = dp + 2a\varrho\, d\varrho$$

en derhalve $-2\varrho d\varepsilon'' = dp$ of $-2d\varepsilon'' = vdp$, waaruit $p - p_1 = -\int 2\varrho d\varepsilon''$.

Voor $\varepsilon - \tau\eta + p_2 v = \mu M$ kan men schrijven $\varepsilon' + \varepsilon'' - \tau\eta + pv +$

$+(p_2-p)v=\mu M$. Door differentiatie vindt men $vdp+d\varepsilon''+d(p_2-p)v=0$, omdat $d\varepsilon'-\tau d\eta+pdv=0$; dit laatste omdat men zich kan voorstellen, dat de massa-eenheid (als homogene phase) eerst ter hoogte h het volume v had en daarna ter hoogte $h+dh$ het volume $v+dv$. Voor den overgang uit den eenen toestand in den anderen geldt $\tau d\eta = d\varepsilon' + pdv$.

Daar verder $vdp = -2d\varepsilon''$, volgt $-d\varepsilon''+d(p_2-p)\,v=0$ en derhalve

$$\varepsilon'' = (p_2-p)\,v \quad \text{of} \quad \varrho\varepsilon'' = p_2-p.$$

Men vindt thans

$$p_1-p_2 = -\varrho\varepsilon'' + \int 2\varrho\, d\varepsilon'' = \varrho\varepsilon'' - \int 2\varepsilon''\, d\varrho.$$

Derhalve is

$$dp_2 = \varepsilon'' d\varrho - \varrho d\varepsilon'',$$

waarvoor ook geschreven kan worden

$$dp_2 = \varepsilon d\varrho - \varrho d\varepsilon.$$

Opgemerkt kan nog worden dat, indien aan den eisch der thermodynamische theorie voldaan is dat $\int \frac{\psi-\mu M}{v}\, dh$ een minimum is, waarbij de integratie over de geheele dikte der overgangslaag uitgestrekt moet worden, in dat geval een element van deze integraal juist gelijk is aan $-p_2$, $p_2-p=\varrho\varepsilon''$ en $M_2'=-\varrho\varepsilon$ is.

Hieruit volgt dus dat, zoo wij als definitie van den moleculairen druk in de richting der grenslaag hadden vooropgesteld dat deze $-\varrho\varepsilon$ was (met weglating der constante), de aanname ons gevoerd zou hebben tot een waarde der oppervlaktespanning, die in overeenstemming met de thermodynamische theorie zou zijn, waaruit tevens tot de juistheid der definitie besloten kon worden. Maar dan kan de differentiaalvergelijking voor de oppervlaktespanning onmiddellijk worden neergeschreven; immers uit

$$p_1 - p_2 = M_2' - M_1'$$

volgt dan direct

$$-dp_2 = -d\varrho\varepsilon + 2\varrho d\varepsilon = -\varepsilon d\varrho + \varrho d\varepsilon.$$

Heeft men een vloeistof in aanraking met een vasten wand, dan zal in het algemeen de moleculaire druk en dus ook de uitwendige druk in de richting loodrecht op de overgangslaag anders zijn dan in de richting dezer laag. De werking van den vasten wand op de vloeistof aan den wand beinvloedt den moleculairen druk der vloeistof aan den wand; uitwendige krachten als de zwaartekracht, eene magnetische of electrische kracht zullen rechtstreeks op den uitwendigen druk invloed oefenen. Daar ook in dit geval de molecu-

laire druk in de richting der overgangslaag M_2' kan worden voorgesteld door $-\varrho\varepsilon$ en daar $dM_1' = -2\varrho d\varepsilon$ geldt dus ook hier dat

$$d(p_1 - p_2) = -dp_2 = -d\varrho\varepsilon + 2\varrho de = \varrho d\varepsilon - \varepsilon d\varrho.$$

Bij het berekenen van de waarde van den moleculairen druk der vloeistof aan den wand stuit men op groote moeilijkheden, veroorzaakt door de continue verdeeling der stof, die aan dergelijke berekeningen voorafgaat. Zoo zal onmiddellijk aan den wand de grootte van den moleculairen druk in de richting van den wand het gevolg zijn van de attractie van den wand en van de vloeistof, maar de bijdrage van beide zal bij gelijke werkingsspheer door ongelijke volumedeelen geleverd worden en het verschil dezer volumedeelen zal ten nauwste samenhangen met de grootte van het molecuul. Daarbij komt dat, afgezien van de attractie, een voor de deeltjes ondoordringbare vaste wand geheel iets anders is dan een vloeistofwand, gevormd door deze deeltjes zelf.

Denkt men zich eene zeer verdunde oplossing b.v. eene suikeroplossing in water, waarvan dus in de dampphase de in het water opgeloste stof niet voorkomt, dan zal de concentratie x in de overgangslaag afnemen van x_1 in de homogene oplossing tot nul aan de dampzijde. Ook in de overgangslaag aan den vasten wand zal de concentratie veranderen en in zeer verschillende gevallen zal eene dergelijke concentratieverandering moeten optreden als bij den overgang van vloeistof tot damp, dus van x_1 tot nul in de laag, die onmiddellijk grenst aan den vasten wand. Nu is het van gewicht de vraag te stellen wat er gebeuren zal met den druk p_2 (in de richting dus der overgangslaag) *en dat wel uitsluitend in die laag, die aan den vasten wand grenst* en waarin de concentratie nul gesteld zal worden, wanneer wij de concentratie in het binnenste der oplossing laten toenemen van x_1 tot $x_1 + dx_1$. Het gaat hier dus niet om de verandering *in de totale oppervlaktespanning* der oplossing bij de aanraking van den vasten wand $\int(p_1 - p_2)\,dh$, maar slechts om de verandering van p_2 in de onmiddellijk aan den vasten wand grenzende laag. Wanneer men de concentratie laat toenemen met dx_1, dan daalt van het oplosmiddel de potentiaal, immers hebben wij de oplossing onder den verzadigden dampdruk, dan neemt de thermodynamische potentiaal van den damp af met $v_d\,dp$, wanneer dp de dampdrukverlaging en v_d het specifiek dampvolume voorstelt. In de uiterste laag van de overgangslaag aan de dampzijde is de verlaging van den thermodynamischen potentiaal $v_d\,dp_2' = v_d\,dp$, daar hier $dp_2' = dp$. Ook in de laag onmiddellijk grenzende aan

den vasten wand zal de thermodynamische potentiaal dalen met hetzelfde bedrag en dat deze daling vrijwel geheel op rekening gesteld mag worden van eene daling van p_2 in de onmiddellijke nabijheid van dezen wand, waar evenals in den damp de opgeloste stof ontbreekt en dus eene wijziging van x geen invloed hebben kan, omdat x hier nul is, is eene verlokkende onderstelling daar in dit geval $v_d\,dp = v\,dp_2$ zou zijn, waarin v voorstelt het specifiek vloeistof volume van het zuivere oplosmiddel aan den wand. Hoe dit ook zij, het is wel zeker dat p_2 aan den wand verandering zal ondergaan bij wijziging der concentratie.

Denkt men zich twee glazen vaten, beide gevuld met eene zeer verdunde suikeroplossing in water van volkomen dezelfde concentratie en onderling verbonden door eene buis met een zoodanige vernauwing, dat in het vernauwde gedeelte geen suikermoleculen kunnen voorkomen, omdat zij hiertoe niet tot op voldoenden afstand den wand naderen en dat zij dus alleen het uiterste laagje der grenslaag bevat, dan zal in beide vaten en in de buis de druk p_2 onmiddellijk langs den wand en in de richting van den wand overal dezelfde zijn. Verhoogt men nu in het linker vat de concentratie met een bedrag Δx_1, dan zal overal in het linker vat tot de vernauwing de druk langs den wand gedaald zijn met een bedrag Δp_2; het evenwicht is verbroken; in de vernauwing krijgt men in de richting der buis een drukverval, die een stroom van zuiver water door de vernauwing zal voeren van rechts naar links. Door te verhinderen dat de oplossing in het linker vat een grooter volume gaat innemen wordt het evenwicht hersteld door opstuwing van eenig water. De druk in het linker vat zal dan dientengevolge *overal in alle richtingen* met het standvastig bedrag Δp_2 toenemen, zoodat de druk langs den wand in dit vat weer p_2 zal worden en het evenwicht hersteld wordt. Deze drukvermeerdering Δp_2 is nu wat men den osmotischen druk noemt, de overdruk die in het linker vat ontstaat. Is in het rechter vat geen suiker aanwezig en bestaat in het linker vat dus reeds een osmotische druk, overeenkomend met de geringe concentratie x_1, dan kan men zeggen, dat het bedrag waarmee tengevolge van een concentratieverhooging dx_1 de druk langs den wand p_2 *afneemt* juist gelijk is aan het bedrag waarmee tengevolge van capillaire werking de osmotische druk *toeneemt*.

Het experiment leert dat $\Delta p_2 = \frac{MRT}{v} \Delta x_1$, waarin Δp_2 den osmotischen druk voorstelt. Zoo Δp_2 de drukverandering langs den wand voorstelt, dan schrijven wij $-\Delta p_2 = \frac{MRT}{v} \Delta x$. In deze laatste betrek-

king zal v voorstellen het volume van M_1 gram zuiver oplosmiddel onder den in het vat aanwezigen druk; wij kunnen er voor schrijven $v' - x_1 \left(\frac{dv'}{dx}\right)_p$, waarin v' het volume is door $M_1 (1-x)$ gram der eerste en $M_2 x$ gram der tweede componente ingenomen onder denzelfden druk.

Nu is in onze betrekking

$$v \Delta p_2 = - MRT \, \Delta x_1$$

het tweede lid tevens de verandering, die de thermodynamische potentiaal van het oplosmiddel ondergaat bij vermeerdering der concentratie met Δx_1, wanneer de druk standvastig blijft, immers de theorie van VAN DER WAALS geeft voor de waarde van dezen potentiaal in de homogene oplossing

$$\mu M = MRT \log (1-x_1) + \mu_{x_1} - x_1 \left(\frac{d\mu_{x_1}}{dx_1}\right)_p .$$

Hierin is

$$\mu_{x_1} = pv' - \int p dv' = pv' - MRT \log (v' - b_{x_1}) - \frac{a_{x_1}}{v'} .$$

Dus

$$\left(\frac{d\mu M}{dx_1}\right)_p = - \frac{MRT}{1-x_1} - x_1 \left(\frac{d^2 \mu_{x_1}}{dx_1^{\,2}}\right)_p$$

en daar wij ons bepalen tot zeer verdunde oplossingen,

$$\left(\frac{d\mu M}{dx_1}\right)_p = - MRT$$

Wij krijgen derhalve voor onze betrekking

$$v \, \Delta \, p_2 = \Delta \, \mu \, M.$$

Nu kan men de waarde van den thermodynamischen potentiaal van het oplosmiddel aan den wand, waar wij x nul stellen, voorstellen door

$$\varepsilon - \tau \eta + p_2 v = \mu M.$$

Veranderen wij de waarde van μM dan zal dus gelden dat

$$d\varepsilon - \tau \, d\eta + p_2 \, dv + v \, dp_2 = d\mu \, M.$$

Zal dus deze verklaring van het ontstaan van den osmotischen druk juist zijn, dan zal $vdp_2 = d\mu M$ moeten zijn en dan zal voor de verandering, die de toestand der grenslaag in de onmiddellijke nabijheid van den wand ondergaat bij vermeerdering der concentratie der homogene oplossing met dx_1, welke toestandsverandering slechts in eene verandering der dichtheid kan bestaan, moeten gelden

$$d\varepsilon - \tau \, d\eta + p_2 \, dv = 0.$$

Maar dit gevolg is geheel in overeenstemming met de thermodynamische theorie der capillariteit. Beschouwt men een element der uiterste laag en laat men dit, zonder dat de dikte verandert, in de richting van den wand uitzetten, zoodat v met dv verandert. De uitwendige arbeid, die ten koste van de toegevoerde warmte verricht wordt is $p_2 dv$ en niet $p_1 dv$; de toegevoerde warmte is $\tau\, d\eta$ en derhalve

$$\tau\, d\eta = p_2\, dv + d\varepsilon.$$

Inderdaad is deze vergelijking niet anders dan de bekende vergelijking der capillariteitstheorie

$$d\varepsilon = \tau\, d\eta - p_1\, dv + \sigma\, ds,$$

wanneer wij haar betrekken niet op het geheel der lagen, waaruit een grenslaag bestaat, maar op eene enkele dezer lagen.

Nu de gevolgtrekking, waartoe wij zijn gekomen juist is, blijkt dat wij het vraagstuk ook anders kunnen aanvatten door voorop te stellen dat bij isotherme toestandsverandering in de uiterste grenslaag, waar geen suiker ondersteld wordt te zijn,

$$d\mu M = v dp_2.$$

Aangenomen worde nu verder dat in de homogene verdunde oplossing de grootheid μM voor het water wel een anderen vorm maar steeds dezelfde waarde heeft als in de uit zuiver water bestaande uiterste grenslaag (of in de suikervrije dampphase, die met de oplossing coëxisteert). Deze μM in de homogene oplossing is eene functie van x_1 en p_1;

$$\left(\frac{d\mu M}{dx_1}\right)_{p_1} = -\frac{MRT}{1-x_1} - x_1 \left(\frac{d^2\mu_{x_1}}{dx_1^2}\right)_{v'T} \text{ en } \left(\frac{d\mu M}{dp_1}\right)_{x_1} = v' - x_1 \left(\frac{dv'}{dx'}\right)_{p_1}.$$ [1]

Wanneer wij nu de concentratie der suikeroplossing met dx_1 doen toenemen, terwijl de druk p_1 standvastig blijft, verandert μM in de oplossing met $-MRT\,dx$, en in de uiterste suikervrije laag aan den wand met vdp_2. Hieruit volgt $vdp_2 = -MRT dx_1$. Laten wij toe dat osmotische druk optreedt, dan zal deze zijn

$$dp_2 = \frac{MRT\, dx_1}{v}.$$

Opmerking verdient hierbij dat door het laten optreden van den osmotischen druk overal in alle richtingen de druk met het bedrag dp_2 zal toenemen. In de uiterste grenslaag aan den wand herkrijgt de druk p_2 dus zijne oorspronkelijke waarde. De totale verandering van p_2 tengevolge van de twee toestandsveranderingen is dus nul. Hetzelfde geldt dientengevolge van μM in de uiterste grenslaag omdat

[1] Zie Dr. G. HONDIUS BOLDINGH. Akad. Proefschrift. Amsterdam 1893.

$d\mu M = vdp_2$. Eveneens zal hetzelfde gelden voor de totale verandering van μM in de homogene oplossing, zoodat

$$\left(\frac{d\mu M}{dx_1}\right)_{p_1} \Delta\, x_1 + \left(\frac{d\mu M}{dp_1}\right)_{x_1} \Delta\, p_1 = 0,$$

waarin $\Delta p_1 = \Delta p_2$. Uit deze betrekking werd door HONDIUS BOLDINGH de formule van den osmotischen druk afgeleid door thermodynamische beschouwingen.

De drukverlaging in de laag aan den vasten wand is te vergelijken met de dampdrukverlaging. Altijd, wanneer de opgeloste stof niet in de dampphase noch in de uiterste laag aan den vasten wand voorkomt, zal er dampspanningsverlaging en drukverlaging aan den wand in de richting van dezen wand zijn volgens de eenvoudige wetten bij zeer verdunde oplossingen. Of er al dan niet osmotische druk zal optreden, hangt ervan af of er al dan niet een geschikte semipermeabele wand is. Voor een bepaalde opgeloste stof in een bepaald oplosmiddel zal een wand semipermeabel zijn, wanneer de poriën in dezen wand zoo nauw zijn, dat de opgeloste stof in deze poriën niet en het oplosmiddel er wel kan komen. Het is duidelijk dat ook wijziging van temperatuur en druk op de semipermeabiliteit van invloed kunnen zijn. De ferrocyaankoperlaag in de porense pot zal in het algemeen de wijde poriën verstoppen. Die poriën, waarin noch kopersulfaat noch ferrocyaankalium kan doordringen, blijven open; maar het ligt ook voor de hand te verwachten dat tusschen het gevormde ferrocyaankoper en den wand der porense pot voldoend nauwe openingen zullen overblijven en tevens mag men verwachten, dat in de ferrocyaankoperlaag voor de semipermeabiliteit geschikte nauwe openingen zullen overblijven, immers waar deze laag gevormd wordt neemt de concentratie der beide oplossingen plaatselijk sterk af, zoodat de laag dadelijk wel geen aaneengesloten geheel zal vormen en voor semipermeabiliteit voldoend nauwe openingen vrij zullen blijven.

Ook dan wanneer de concentratie der oplossing vlak bij den wand niet nul is of de poriën iets te wijd zijn, zullen osmotische verschijnselen zich kunnen voordoen; echter zal dan de eenvoudige wet wel niet gelden, de semipermeabiliteit niet volledig zijn en zal dan ook bij het uitpersen der oplossing geen zuiver oplosmiddel maar eene oplossing, hoewel misschien van geringer concentratie dan de onder osmotischen druk staande, door de poriën uittreden.

De vriespuntsdaling kan de voorgaande beschouwingen toelichten, ook omdat hier aanwijzingen zijn, dat bij een vasten wand de concentratie eener oplossing nul kan zijn. Denken wij ons de oplossing

bij zoodanige temperatuur dat ook ijs in de suiker-oplossing voorkomt. Het ijs is van de oplossing gescheiden door een laag zuiver water, waarin de druk onmiddellijk langs den wand p_2 is. Dat bij uitvriezen zuiver water bevriest en dat dit geschiedt aan het oppervlak van het ijs, wijst er op *dat in de laag, die het ijs omgeeft, de opgeloste stof waarschijnlijk ontbreekt.* Wanneer wij nu, terwijl de druk standvastig blijft, de concentratie x_1 doen toenemen met dx_1, dan verandert de druk p_2 met een zoodanig bedrag dat $vdp_2 = -MRT\,dx_1$, waarin v dus het specifiek volume van het aan het ijs grenzende water is. Nu de vaste wand een ijswand is, die met het water in thermodynamisch evenwicht zal moeten verkeeren, is echter het evenwicht verbroken, eigenlijk niet rechtstreeks tusschen het ijs en de oplossing, maar tusschen het ijs en de het ijs omhullende laag van zuiver water, waarin de druk p_2 langs het ijsoppervlak en dus ook het drukverschil $p_1 - p_2$ veranderd is. Alleen wijziging in de temperatuur kan het evenwicht herstellen, kan maken dat de twee elkaar rakende phasen weer in coëxisteerend evenwicht zullen geraken. Eene verandering der temperatuur met dt, zal de potentialen van het water en van het ijs doen veranderen met $-\eta_w\,dt$ en $-\eta_{ij}\,dt$. Daar $-\eta_{ij}\,dt$ tevens de totale verandering van den thermodynamischen potentiaal van het ijs is, zal dus

$$-\eta_{ij}\,dt = -\eta_w\,dt + v\,dp_2.$$

Daar verder $\eta_w - \eta_{ij} = \frac{\lambda}{t}$, waarin λ de smeltingswarmte voorstelt, gaat de betrekking over in

$$\frac{dp_2}{dt} = \frac{\lambda}{vt}$$

dp_2 is negatief; er is dus vriespuntsdaling en osmotische druk bestaat niet. Eerst, wanneer wij het geheel, na verhinderd te hebben dat het volume grooter wordt, semipermeabel in verbinding brengen met eene oplossing van de oorspronkelijke concentratie x_1, en onder den druk, waaronder het geheel staat, treedt osmotische werking op en neemt de druk in dit geheel overal en in alle richtingen toe met een bedrag juist gelijk $-dp_2$ (d.i. een positief bedrag). De formule voor de vriespuntsdaling wordt dus op het teeken na volkomen dezelfde of zoo dp de osmotische druktoename voorstelt

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\lambda}{vt}.$$

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer A. D. FOKKER: „*De bijdragen van polariseerings- en magnetiseerings-elektronen tot den elektrischen stroom*".

(Mede aangeboden door den Heer EHRENFEST).

(Aangeboden in de zitting van 29 Juni 1919).

1. Een belangrijk punt in de elektronentheorie, bij de afleiding der elektromagnetische grondvergelijkingen voor de ponderabele materie, is de berekening van den elektrischen stroom, voorzoover deze afkomstig is van de in de neutrale molekulen der materie gebonden elektronen.

Van het ontstaan van dien stroom kan de volgende beschouwing rekenschap geven. Men vatte de strooming in het oog der neutrale atomen, die wij ons ter vereenvoudiging zullen denken te bestaan uit een zwaren positieven kern met slechts één enkel begeleidend elektron. De kernen bevatten het zwaartepunt der atomen, wij zullen derhalve de beweging der materie met de beweging der kernen vereenzelvigen. Rondom, en in de onmiddellijke nabijheid dier kernen bewegen zich de elektronen. Natuurlijk levert de beweging der kernen een elektrischen stroom, en de beweging der elektronen eveneens. Indien de positieve en negatieve ladingen in de neutrale atomen samenvielen, zouden deze twee stroomen elkander volkomen opheffen; maar doordat de elektronen zich een weinig anders bewegen dan de kernen, zal hun stroom niet precies gelijk en tegengesteld zijn aan dien der kernen. Hetgeen er resulteert is juist de gezochte stroom die te danken is aan de intra-atomistische bewegingen der gebonden elektronen.

Wij zullen klaarblijkelijk deze resultante te weten kunnen komen indien wij er in slagen aan te geven, hoe groot de verandering der stroomsterkte is, wanneer wij de banen van stroomende deeltjes door kleine verschuivingen doen afwijken van de oorspronkelijke: immers, het is juist door kleine verschuivingen dat wij de banen der elektronen kunnen afleiden uit de banen der kernen.

Op deze manier gezien wordt het probleem herleid tot een *variatieprobleem.*

Zooals BORN [1]) meegedeeld heeft, is dit denkbeeld afkomstig van

[1]) H. MINKOWSKI—M. BORN, *Eine Ableitung der Grundgleichungen für die elektromagnetischen Vorgänge in bewegten Körpern vom Standpunkte der Elektronentheorie,* Math. Ann. 68, p. 526, 1910.

HERMANN MINKOWSKI. BORN heeft het uitgewerkt, en zijne uitwerking vergeleken met de aanteekeningen in MINKOWSKI's nagelaten papieren. Ik veroorloof mij aan de Akademie een nieuwe uitwerking van dezelfde idee aan te bieden, die zich door grooten eenvoud onderscheidt, en die, naar het mij voor wil komen, in enkele punten ook juister is dan de theorie van BORN. Bovendien komt er een nieuwe bijdrage der gebonden elektronen voor den dag, die, bij mijn weten, nog niet gesignaleerd is geworden (§§ 9, 11).

De verschuivingen der deeltjes.

2. Wij denken ons een stroomveld van een groot aantal discrete, zich bewegende deeltjes, welker snelheden continue functies der coordinaten en van den tijd zijn. Wij denken ons de sporen der deeltjes in een vierdimensionaal tijd-ruimtegebied geteekend. De verplaatsingen der deeltjes vatten wij op als een verschuiving, zoowel in ruimte als over een kleinen tijd, van de punttijdstippen dezer sporen. Om deze verschuivingen te definieeren onderstellen wij dat er in het tijd-ruimtegebied hetwelk wij beschouwen, een veld gegeven is van viertallige vectoren r^a $(a = 1, 2, 3, 4)$, welker componenten continue functies zullen zijn van coordinaten en tijd: van x^a $(a = 1, 2, 3, 4)$.

Mathematisch gesproken definieeren wij nu de verschuivingen als de een-ledige oneindig kleine door de r^a bepaalde transformatiegroep met parameter θ:

$$\triangle\, x^a = \theta r^a + \tfrac{1}{2}\, \theta^2 \sum_1^4 (c)\, r^c \frac{\partial r^a}{\partial x^c} + \cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

Wij kunnen dit verduidelijken door op te letten, wat voor verschuivingen wij krijgen indien wij afspreken, dat bij aangroeiing van θ met $d\theta$, de deeltjes nog een verschuiving er bij zullen krijgen,

$$r^a\, d\theta \; (a = 1\,.\,.\,4),$$

de r^a gerekend naar de waarden in het punttijdstip waar de deeltjes zich juist bevinden. Met verwaarloozing van θ^2 krijgt men aldus een totale verschuiving

$$\theta\, r^a,$$

maar indien men in de tweede benadering de termen met θ^2 behoudt, zal men blijkbaar moeten krijgen

$$\triangle\, x^a = \int_0^\theta \left\{ r^a + \Sigma\, (c) \frac{\partial r^a}{\partial x^c} r^c\, \vartheta \right\} d\vartheta,$$

$$\Delta x^a = \theta r^a + \tfrac{1}{2}\,\theta^2\, \Sigma\,(c)\, r^c \frac{\partial r^a}{\partial x^c},$$

waar nu met r^a de waarden bedoeld zijn die gevonden worden in de punttijdstippen der oorspronkelijke banen van waaruit de verschuivingen worden ondernomen.

De variatie van de strooming.

3. De afleiding berust op de volgende opvatting van de componenten der strooming.

N moge het aantal der stroomende deeltjes per volumeneenheid voorstellen, en een continue functie zijn van coordinaten en tijd. Op het tijdstip $x^{(4)}$ beschouwe men aan het punt $x^{(1)}$, $x^{(2)}$, $x^{(3)}$ een volumenelement dV, dat, hoewel physisch gesproken oneindig klein, toch zeer vele deeltjes bevat, zoodat NdV nog een groot getal is. In het tijdsverloop $dx^{(4)}$ zullen deze deeltjes in de veldfiguur sporen afteekenen, die met elkander een vierdimensionaal gebied $dVdx^{(4)}$ zullen beslaan. De gezamenlijke componenten in de X^a-richting van deze sporen zullen een bedrag opleveren $N\,dV\,dx^a$. Men kan nu den *stroomcomponent in de* X^a*-richting* definieeren als *de gezamenlijke* X^a*-componenten der sporen, door de deeltjes per volumeneenheid per tijdseenheid beschreven*:

$$\frac{N\,dV\,dx^a}{dV\,dx^{(4)}} = N\frac{dx^a}{dx^{(4)}} = Nw^a. \qquad (a = 1, 2, 3, 4).$$

Hierin schrijven wij $w^{(1)}$, $w^{(2)}$, $w^{(3)}$, $w^{(4)}$, voor de componenten der snelheid: $dx^{(1)}/dx^{(4)}$, $dx^{(2)}/dx^{(4)}$, $dx^{(3)}/dx^{(4)}$, aangevuld met een vierden component $w^{(4)} = dx^{(4)}/dx^{(4)}$, die altijd de waarde 1 heeft, zoodat de vierde component van den stroom: $Nw^{(4)}$ niet anders is dan het aantal deeltjes per volumeneenheid.

Het behoeft geen nader betoog dat deze stroomcomponenten aan de continuiteitsvergelijking zullen voldoen:

$$\Sigma\,(b)\frac{\partial Nw^b}{\partial x^b} = 0.$$

Tengevolge der verschuivingen van de deeltjes zullen de stroomcomponenten overgaan in

$$Nw^a + \delta Nw^a + \tfrac{1}{2}\,\delta^2\, Nw^a,$$

waarin de eerste variatie δNw^a evenredig uitvalt aan θ en de tweede variatie $\delta^2 Nw^a$ de tweede machten θ^2 bevat. Wij zullen later zien dat de eerste variatie in hoofdzaak den stroom geeft die het gevolg is van de voorhanden polarisatie, terwijl het leeuwendeel van de tweede variatie op rekening komt van de magnetisatie.

4. Wij berekenen nu de *eerste variatie.* Hierbij verwaarloozen wij doorloopend termen met θ^2.

De verschuivingen doen de X^a-componenten der sporen overgaan in

$$dx^a + \Sigma\,(b)\,\frac{\partial\,\theta r^a}{\partial x^b}\,dx_b,$$

zoodat hun totaal wordt

$$N\,dV \left\{ dx^a + \Sigma\,(b)\,\frac{\partial \theta r^a}{\partial x^b}\,dx^b \right\}.$$

Daartegenover staat dat het gebied dat zij in de veldfiguur beslaan, thans een ander bedrag heeft, hetwelk wij met behulp van den functionaaldeterminant van JACOBI kunnen bepalen:

$$(d\,V\,dx^{(4)})' = \begin{vmatrix} \dfrac{\partial\,(x^a + \Delta\,x^a)}{\partial x^a} & \dfrac{\partial\,(x^a + \Delta\,x^a)}{\partial x^b} & . & . \\ \dfrac{\partial\,(x^b + \Delta\,x^b)}{\partial x^a} & \dfrac{\partial\,(x^b + \Delta\,x^b)}{\partial x^b} & . & . \\ . & . & . & . \\ . & . & . & . \end{vmatrix} d\,V\,dx^{(4)},$$

$$= \begin{vmatrix} 1 + \theta\,\dfrac{\partial r^a}{\partial x^a} & \theta\,\dfrac{\partial r^a}{\partial x^b} & . & . \\ \theta\,\dfrac{\partial r^b}{\partial x^a} & 1 + \theta\,\dfrac{\partial r^b}{\partial x^b} & . & . \\ . & . & . & . \\ . & . & . & . \end{vmatrix} d\,V\,dx^{(4)} = \left[1 + \Sigma\,(b)\,\theta\,\frac{\partial r^b}{\partial x^b}\right] d\,V\,dx^{(4)}$$

Hierdoor moeten wij deelen om de gezamenlijke X^a-componenten per volumeneenheid per tijdseenheid, den nieuwen stroomcomponent, te vinden:

$$Nw^a + \Delta\,Nw^a = \left[Nw^a + \Sigma\,(b)\,Nw^b\,\theta\,\frac{\partial\,r^a}{\partial x^b}\right] . \left[1 - \Sigma\,(b)\,\theta\,\frac{\partial\,r^b}{\partial x^b}\right].$$

Dit is nog niet hetgeen wij wenschen. Want het is de nieuwe stroomcomponent in het punttijdstip $x^a + \Delta x^a$, en wij begeeren de nieuwe stroomcomponenten in het punttijdstip x^a zelf te kennen om ze met de oorspronkelijke aldaar te vergelijken. Om nu door de verschuiving juist in x^a te belanden, hadden wij ons uitgangspunt iets anders moeten kiezen: vervangen wij in Δx^a slechts θ door $-\theta$ dan vinden wij welk uitganspunt dat moet zijn. Bovenstaande uitdrukking moeten wij dus corrigeeren door Nw^a te vervangen door

$$Nw^a - \Sigma\,(b)\,\frac{\partial Nw^a}{\partial x^b}\,\theta r^b,$$

en wij krijgen dan

$$Nw^a + \delta Nw^a = Nw^a + \Sigma\,(b)\left[-\frac{\partial Nw^a}{\partial x^b}\,\theta r^b - Nw^a\,\theta\frac{\partial r^b}{\partial x^b} + Nw^b\,\theta\frac{\partial r^a}{\partial x^b}\right].$$

Hier kunnen wij nog van de continuiteitsvergelijking gebruik maken om onze uitkomst in den symmetrischen vorm te schrijven:

$$\delta Nw = \Sigma\,(b)\,\frac{\partial}{\partial x^b}\{\theta r^a\,Nw^b - \theta r^b\,Nw^a\}\,.$$

Deze formule geeft ook BORN. Men vindt ze eveneens in een verhandeling van LORENTZ[1]), die, zonder ze af te leiden, er eene toepassing van maakt.

5. De *tweede variatie* kan men formeel, zonder verder rekenen, vinden door de eerste variatie, op hare beurt, aan dezelfde bewerking te onderwerpen, welke wij op Nw^a moesten toepassen om δNw^a te vinden:

$$\delta.\delta\,Nw^a = \Sigma\,(b)\,\frac{\partial}{\partial x^b}\,\{\theta r^a\,\delta Nw^b - \theta r^b\,\delta Nw^a\},$$

$$\delta^2\,Nw^a = \Sigma\,(bc)\,\frac{\partial}{\partial x^b}\left\{\theta r^a\frac{\partial}{\partial x^c}[\theta r^b\,Nw^c - \theta r^c Nw^b] - \theta r^b\frac{\partial}{\partial x^c}[\theta r^a Nw^c - \theta r^c Nw^a]\right\}.$$

Het is echter van belang, op te merken, dat deze formule de definitie der verschuivingen, zooals die in § 2 gegeven werd, vooronderstelt, zooals men door een directe narekening kan verifieeren. Daartoe heeft men slechts denzelfden weg in te slaan, dien wij voor het afleiden der eerste variatie gevolgd hebben. Wij zullen deze rekening hier niet weergeven, en volstaan slechts met er aan te herinneren dat nu natuurlijk ook de functionaaldeterminant met den vereischten graad van nauwkeurigheid dient te worden uitgewerkt, en dat men indachtig moet zijn, bij den laatsten stap, voor het uitgangspunt, vanwaar de verschuiving ons in het gestelde punttijdstip x^a moet brengen, te kiezen

$$x^a - \theta r^a + \tfrac{1}{2}\,\theta^2\,\Sigma\,(c)\,r^c\frac{\partial r^a}{\partial x^c},$$

en *niet* $x^a - \Delta x^a$.

Wij zullen thans er toe moeten overgaan onze wiskundige uitkomst te interpreteeren en er termen in te lezen die met polarisatie en magnetisatie verband houden.

---

[1]) H. A LORENTZ, *Het beginsel van* HAMILTON *in* EINSTEIN's *theorie der zwaartekracht*, Kon. Ak. v. Wetensch. Amsterdam, 23, p. 1073, 1915.

De momentane verplaatsingen.

6.1. Alvorens verder te gaan, moeten wij echter wat nader de beteekenis van onze verschuivingsdefinitie met behulp van het vectorveld r^a, en de onderstellingen die daaraan ten grondslag liggen, onder de oogen zien.

Wij zijn begonnen aan te nemen, dat werkelijk de bewegingen der elektronen op de aangegeven wijze uit de bewegingen der kernen kunnen gevonden worden met behulp der vectoren r^a. Maar van deze hebben wij ondersteld, dat zij continue functies zouden zijn van coördinaten en tijd. Dit beteekent dat naburige kernen worden geacht hun elektronen op nagenoeg denzelfden afstand en in vrijwel dezelfde richting bij zich te hebben; dat dus de stand van, en de configuratie in de atomen slechts uiterst weinig varieeren van het eene atoom tot zijn buurman. Dit behoeft in de werkelijkheid nu niet juist het geval te zijn, maar een essentieele fout kunnen wij niet maken door te doen alsof het wel zoo is.

Voorts moeten wij in het oog houden dat de eenige werkelijkheid waar wij mee te maken hebben gelegen is in de sporen die de kernen en hun elektronen in de vierdimensionale veldfiguur afteekenen, en dat het in het geheel niet op de een of andere speciale keuze der r^a aankomt, mits zij ons maar in staat stellen, de elektronenbewegingen juist weer te geven. Men kan op zeer verschillende manieren te werk gaan. Soms is het dienstig de r^a zoo te kiezen, dat de tijdcomponent $r^{(4)}$ verdwijnt in alle punten waar de deeltjes stilstaan. Maar wij behoeven hier geen bepaalde keus te treffen.

6.2. Tot dusver gingen de verplaatsingen die wij nagingen, telkens vergezeld van een verschuiving in den tijd. Voor een natuurkundige toepassing der verkregen formules is het echter noodig ons de *momentane standen der elektronen* ten opzichte van hun kernen duidelijk te maken.

Het elektron dat behoort bij een kern, die ten tijde $x^{(4)}$ zich in het punt $x^{(1)}$, $x^{(2)}$, $x^{(3)}$ bevindt, treffen wij, in eerste benadering, in het punt

$$x^{(1)} + \theta r^{(1)}, \; x^{(2)} + \theta r^{(2)}, \; x^{(3)} + \theta r^{(3)}$$

aan ten tijde

$$x^{(4)} + \theta r^{(4)} .$$

Het is dus duidelijk dat het ten tijde $x^{(4)}$ zich bevond in het punt

$$x^{(1)} + \varrho^{(1)}, \; x^{(2)} + \varrho^{(2)}, \; x^{(3)} + \varrho^{(3)},$$

waarin ϱ^a de eerste benadering van den momentanen voerstraal is:

$$\varrho^a = \theta r^a - w^a \theta r^{(4)}.$$

Kennelijk is $\varrho^{(4)} = 0$.

Om in tweede benadering dien voerstraal te krijgen, letten wij op de plaats van den kern op het oogenblik

$$x^{(4)} - \theta r^{(4)} - \Sigma\,(c) \left\{ \tfrac{1}{2}\, \theta^2\, r^c \frac{\partial r^{(4)}}{\partial x^c} - w^c\, \theta^2 r^{(4)} \frac{\partial r^{(4)}}{\partial x^c} \right\},$$

die gegeven wordt door

$$x^a - w^a\, \theta r^{(4)} - w^a\, \Sigma\,(c) \left\{ \tfrac{1}{2}\, \theta^2\, r^c \frac{\partial r^{(4)}}{\partial x^c} - w^c\, \theta^2 r^{(4)} \frac{\partial r^{(4)}}{\partial x^c} \right\} + \tfrac{1}{2} \frac{dw^a}{dx^{(4)}}\, \theta^2\, r^{(4)}\, r^{(4)}.$$

Voor $a = 4$ gaat deze regel over in den voorgaanden.

De bijbehoorende verschuivingen van het elektron zullen nu bedragen

$$\theta\, r^a + \tfrac{1}{2}\, \theta^2\, \Sigma\,(c)\, r^c \frac{\partial r^a}{\partial x^c} - \theta^2\, \Sigma\,(c)\, w^c\, r^{(4)} \frac{\partial r^a}{\partial x^c}.$$

zoodat de plaats van het elektron wordt

$$x^a + \theta r^a - w^a\, \theta r^{(4)} + \tfrac{1}{2} \frac{dw^a}{dx^{(4)}}\, \theta^2\, r^{(4)}\, r^{(4)} + \Sigma\,(c) \left\{ \tfrac{1}{2}\, \theta^2\, r^c \left(\frac{\partial r^a}{\partial x^c} - w^a \frac{\partial r^{(4)}}{\partial x^c} \right) - \right.$$
$$\left. - \theta^2\, r^{(4)}\, w^c \left(\frac{\partial r^a}{\partial x^c} - w^a \frac{\partial r^{(4)}}{\partial x^c} \right) \right\}.$$

Nemen wij hier weer $a = 4$, dan vinden wij het tijdstip waarop deze stand bereikt wordt: het blijkt $x^{(4)}$ te zijn, want $w^{(4)}$ is constant $= 1$, en alle termen vallen tegen elkander weg. Wij hebben dus inderdaad den gezochten momentanen stand van het elektron.

Vereenvoudigen wij de schrijfwijze een weinig:

$$\Sigma\,(c)\, w^c \frac{\partial}{\partial x^c} = \frac{d}{dx^{(4)}},$$

$$\Sigma\,(c)\, \theta r^c \frac{\partial}{\partial x^c} = \Sigma\,(c)\, \varrho^c \frac{\partial}{\partial x^c} + \theta r^{(4)} \frac{d}{dx^{(4)}},$$

dan herleidt de vorm voor den momentanen voerstraal zich tot

$$s^a = \varrho^a - \tfrac{1}{2} \theta r^{(4)} \left[\frac{d\varrho^a}{dx^{(4)}} - \Sigma\,(c)\, \varrho^c \frac{\partial w^a}{\partial x^c} \right] + \tfrac{1}{2}\, \Sigma\,(c)\, \varrho^c \frac{\partial \varrho^a}{\partial x^c}. \qquad (6.2)$$

6.3. Laat ons thans nagaan wat *de elektrische polarisatie* der materie, d. i. het elektrische moment per volumeneenheid, is. Daar het moment voor een atoom es^a bedraagt, heeft men voor de polarisatie-componenten in eerste benadering

$$N e\, s^a, \qquad (a = 1, 2, 3)$$

Willen wij echter zorgvuldiger te werk gaan, dan moeten wij een of ander gesloten oppervlak nemen, een bol bijv., en de som nemen der momenten van de daarbinnen gelegen atomen, om die vervol-

gens door het volumen van den bol te deelen. Wat moet er echter gebeuren met de atomen, die door het boloppervlak gesneden worden? Moeten die meetellen, of moeten wij die weglaten? Veel verschil zal dat niet maken, maar toch iets: het is een verschil van de tweede orde. Een dergelijke vraag wordt aan de orde gesteld in LORENTZ' Theory of Electrons (note 53). LORENTZ besluit de doorsneden atomen weg te laten, en dat is ook stellig juist zoolang wij ons tot de eerste orde bepalen en θ^2 verwaarloozen. Maar wij hebben hier wèl met θ^2 te maken. Gelukkig wijst onze rekening van zelf den weg. Wij stuiten op een aan te brengen correctie welker inhoud hierop neerkomt, dat wij een atoom moeten laten meetellen als een dat binnen het oppervlak ligt, indien het midden van den voerstraal van kern naar elektron er binnen valt, en anders niet. Op die manier wordt de polarisatie

$$N e s^a - \tfrac{1}{2} \Sigma (c) \frac{\partial N e s^a s^c}{\partial x^c}. \tag{6.3}$$

6.4. Het magnetisch moment van een atoom heeft als componenten

$$\frac{1}{2c} e \left(s^a \frac{ds^b}{dx^{(4)}} - s^b \frac{ds^a}{dx^{(4)}} \right),$$

zoodat de *componenten der magnetisatie* worden

$$cm^{ab} = \tfrac{1}{2} N e \left(s^a \frac{ds^b}{dx^{(4)}} - s^b \frac{ds^a}{dx^{(4)}} \right). \tag{6.4}$$

De vraag kan gesteld worden, of hier niet nog een correctie bij hoort op dezelfde manier ongeveer als de polarisatie gecorrigeerd diende te worden? Deze correctie echter zou van de derde orde zijn en θ^3 bevatten. Daarom laten wij ze weg.

Eveneens kunnen wij hier ϱ^a schrijven inplaats van s^a, en omgekeerd. De verschillen bevatten θ^3 en dat komt niet in aanmerking.

Interpretatie van de variatie der strooming.

7. Indien e de lading voorstelt van een elektron, dan zijn de elektronen dragers van een stroom

$$e N w^a + e \delta N w^a + \tfrac{1}{2} e \delta^2 N w^a.$$

Na samenstelling met den stroom der kernen, d.i. $-eNw^a$, blijft er een stroom over:

$$e \delta N w^a + \tfrac{1}{2} e \delta^2 N w^a.$$

Wij hebben gezien dat dit geschreven kan worden als de divergentie van een scheefsymmetrischen tensor T^{ab}:

$$e \delta N w^a + \tfrac{1}{2} e \delta^2 N w^a = \Sigma (b) \frac{\partial T^{ab}}{\partial x^b},$$

indien T^{ab} voorstelt:

$$T^{ab} = e\theta(r^a Nw^b - r^b Nw^a) + \tfrac{1}{2} e\theta^2 \left\{ r^a \Sigma (c) \frac{\partial}{\partial x^c} (r^b Nw^c - r^c Nw^b) - \right.$$

$$\left. - r^b \Sigma \frac{\partial}{\partial x^c} (r^a Nw^c - r^c Nw^a) \right\},$$

en

$$T^{ab} = - T^{ba}.$$

Laat ons zien wat hier in zit. Schrijf eerst:

$$\frac{T^{ab}}{e} = (\varrho^a Nw^b - \varrho^b Nw^a) +$$

$$+ \tfrac{1}{2} \theta r^{(4)} w^a \Sigma \frac{\partial}{\partial x^c} (\varrho^b Nw^c - \varrho^c Nw^b) - \tfrac{1}{2} \theta r^{(4)} w^b \Sigma \frac{\partial}{\partial x^c} (\varrho^a Nw^c - \varrho^c Nw^a) +$$

$$+ \tfrac{1}{2} \varrho^a \Sigma \frac{\partial}{\partial x^c} (\varrho^b Nw^c - \varrho^c Nw^b) - \tfrac{1}{2} \varrho^b \Sigma \frac{\partial}{\partial x^c} (\varrho^a Nw^c - \varrho^c Nw^a).$$

Daarna rangschikken wij de termen dusdanig dat wij krijgen

$$T^{ab} = w^b Ne \left[\varrho^a - \tfrac{1}{2}\theta r^{(4)} \Sigma \left\{ w^c \frac{\partial \varrho^a}{\partial x^c} - \varrho^c \frac{\partial w^a}{\partial x^c} \right\} + \tfrac{1}{2} \Sigma \varrho^c \frac{\partial \varrho^a}{\partial x^c} \right] - \tfrac{1}{2} w^b \Sigma \frac{\partial Ne\varrho^a\varrho^c}{\partial x^c} -$$

$$- w^a Ne \left[\varrho^b - \tfrac{1}{2}\theta r^{(4)} \Sigma \left\{ w^c \frac{\partial \varrho^b}{\partial x^c} - \varrho^c \frac{\partial w^b}{\partial x^c} \right\} + \tfrac{1}{2} \Sigma \varrho^c \frac{\partial \varrho^b}{\partial x^c} \right] + \tfrac{1}{2} w^a \Sigma \frac{\partial Ne\varrho^b\varrho^c}{\partial x^c} -$$

$$- \tfrac{1}{2} Ne\varrho^a \Sigma \varrho^c \frac{\partial w^b}{\partial x^c} + \tfrac{1}{2} Ne\varrho^b \Sigma \varrho^c \frac{\partial w^a}{\partial x^c} + \tfrac{1}{2} Ne \left[\varrho^a \Sigma w^c \frac{\partial \varrho^b}{\partial x^c} - \varrho^b \Sigma w^c \frac{\partial \varrho^a}{\partial x^c} \right].$$

Hierin herkennen wij de momentane voerstralen s^a (6.2) en vinden:

$$T^{ab} = w^b \left\{ Nes^a - \tfrac{1}{2} \Sigma \frac{\partial Nes^a s^c}{\partial x^c} \right\} - w^a \left\{ Nes^b - \tfrac{1}{2} \Sigma \frac{\partial Nes^b s^c}{\partial x^c} \right\} -$$

$$- \tfrac{1}{2} Nes^a \Sigma s^c \frac{\partial w^b}{\partial x^c} + \tfrac{1}{2} Nes^b \Sigma s^c \frac{\partial w^a}{\partial x^c} + \tfrac{1}{2} Ne \left(s^a \frac{ds^b}{dx^{(4)}} - s^b \frac{ds^a}{dx^{(4)}} \right).$$

8. Nemen wij eens $b = 4$, dan vallen er een aantal termen weg, omdat $s^{(4)} = 0$ en $w^{(4)} = 1$, en er blijft over

$$T^{a4} = Nes^a - \tfrac{1}{2} \Sigma (c) \frac{\partial Nes^a s^c}{\partial x^c}.$$

Dit, weten wij, zijn de *componenten van de polarisatie* (vgl. 6.3), en wij merken op, dat deze hier niet voor den dag komt als een viertallige vector: veeleer zijn de polarisatiecomponenten de ruimte-tijd-kentallen van een tensor.

Indien a noch b de waarde 4 aangenomen hebben, komt de polarisatie in T^{ab} nog eens voor in den vorm

$$w^b \left\{ Nes^a - \tfrac{1}{2} \Sigma \frac{\partial Nes^a s^c}{\partial x^c} \right\} - w^a \left\{ Nes^b - \tfrac{1}{2} \Sigma \frac{\partial Nes^b s^c}{\partial x^c} \right\}.$$

Hierin hebben wij niets anders dan de *componenten van den* welbekenden RÖNTGEN*vector*, die in de driedimensionale vectorrekening als het vectorprodukt $[\mathbf{p}\,.\,\mathbf{w}]$ geschreven wordt van de polarisatie $\mathbf{p}$ en de snelheid der materie $\mathbf{w}$.

Wij zullen goed vasthouden, dat in onzen tensor de *polarisatie* (in de $a4$-componenten) *steeds vergezeld wordt door den correspondeerenden* RÖNTGEN*vector* (in de ab-componenten, $a \neq 4$, $b \neq 4$).

9. In een ander stuk van T^{ab} ($a \neq 4$, $b \neq 4$), n.l.

$$cm^{ab} = \tfrac{1}{2}\, Ne \left(s^a \frac{ds^b}{dx^{(4)}} - s^b \frac{ds^a}{dx^{(4)}} \right),$$

herkennen wij de *componenten der magnetisatie.*

Ten slotte vinden wij in het overblijvende:

$$-\tfrac{1}{2}\, Nes^a\, \Sigma\, (c)\, s^c \frac{\partial w^b}{\partial x^c} + \tfrac{1}{2}\, Nes^b\, \Sigma\, (c)\, s^c \frac{\partial w^a}{\partial x^c},$$

de aanwijzing van het voorhanden zijn van een *nieuw effect.* Het is een effect van de tweede orde, en werd daarom verwaarloosd door LORENTZ [1]) en door CUNNINGHAM [2]). BORN scheidt het niet van de magnetisatie. Maar wij zullen straks een experiment aangeven (§ 11) waarin het effect aan den dag zou kunnen treden, afgescheiden van magnetisme. Wij zullen daarom deze termen afzonderlijk behandelen.

De kwadratische elektrische momenten der atomen doen hier hun intrede:

$$es^a\, s^b,$$

dezelfde grootheden die een rol spelen bij recente onderzoekingen van DEBIJE en HOLTSMARK [3]) over de verbreeding der spectraallijnen van lichtgevende gassen onder verhoogden druk. De halve som dezer grootheden per volumeneenheid, die in zekeren zin als maat voor de elektrische uitgebreidheid der atomen dienen kan, wil ik voorloopig de *elektrische extensie* noemen. Indien de atomen meer dan één elektron bevatten, kan, ook wanneer de polarisatie nul is, de extensie een zeker bedrag hebben. Wij zullen ze aanduiden door

$$K^{ab} = \tfrac{1}{2}\, Nes^a\, s^b.$$

en het correspondeerende stuk van den tensor wordt

$$k^{ab} = -\Sigma\,(c) \left\{ K^{ac} \frac{\partial w^b}{\partial x^c} - K^{bc} \frac{\partial w^a}{\partial x^c} \right\}.$$

---

[1]) Encyclopaedie der Mathem. Wissenschaften.

[2]) The Principle of Relativity, Camb. Univ. Press.

[3]) P. DEBYE, *Das molekulare elektrische Feld in Gasen*, Phys. Ztschr. **20**, p. 160, 1919.

J. HOLTSMARK, *Ueber die Verbreiterung von Spektrallinien*, ib. p. 162.

10. Laat ons om de gewonnen resultaten te overzien ze in een schema vereenigen, en voor het gemak daarbij van een rechthoekig coördinatenstelsel x, y, z gebruik maken en den tijd door t meten. Voorts zullen wij ons van driedimensionale vectornotaties bedienen. Polarisatie, magnetisatie en snelheid heeten $\mathbf{p}$, $\mathbf{m}$, $\mathbf{w}$, ($\mathbf{m}_x = m^{23}$, enz.). Voorts schrijven wij ${}^2\mathbf{K}$ voor den driedimensionalen extensietensor en schrijven k^{ab} (net als m^{ab}) als een nieuwen driedimensionalen vector $\mathbf{k}$:

$$\mathbf{k} = -\left[({}^2\mathbf{K} \cdot \nabla) \cdot \mathbf{w}\right],$$

waarin $({}^2\mathbf{K}.\nabla)$ een operator met vectoreigenschappen is.

Wij zien nu de beteekenis der kentallen van T in het volgende tableau:

$$T^{ab}: \quad \begin{array}{cccc} & c\mathbf{m}_z + \mathbf{k}_z + [\mathbf{p}.\mathbf{w}]_z & -c\mathbf{m}_y - \mathbf{k}_y - [\mathbf{p}.\mathbf{w}]_y & \mathbf{p}_x \\ -c\mathbf{m}_z - \mathbf{k}_z - [\mathbf{p}.\mathbf{w}]_z & & c\mathbf{m}_x + \mathbf{k}_x + [\mathbf{p}.\mathbf{w}]_x & \mathbf{p}_y \\ c\mathbf{m}_y + \mathbf{k}_y + [\mathbf{p}.\mathbf{w}]_y & -c\mathbf{m}_x - \mathbf{k}_x - [\mathbf{p}.\mathbf{w}]_x & & \mathbf{p}_z \\ -\mathbf{p}_x & -\mathbf{p}_y & -\mathbf{p}_z & \end{array} \quad (a \downarrow, \; b \rightarrow).$$

Passen wij nu onze formule toe voor den stroom der gebonden elektronen:

$$\Sigma\,(b)\,\frac{\partial T^{ab}}{\partial x^c},$$

en zetten wij het resultaat in het rechter lid der veldvergelijkingen, dan krijgen wij, in driedimensionale vectornotatie:

$$rot\,\mathbf{B} - \frac{1}{c}\dot{\mathbf{E}} = rot\,\mathbf{m} + \frac{1}{c}\,rot\,\mathbf{k} + \frac{1}{c}\,rot\,[\mathbf{p}.\mathbf{w}] + \frac{1}{c}\dot{\mathbf{p}},$$

en

$$div\,\mathbf{E} = -\,div\,\mathbf{p}.$$

Dit zijn de vergelijkingen van Lorentz met toevoeging van den term *rot* $\mathbf{k}$ bij den stroom. Er is een *polarisatiestroom* $\dot{\mathbf{p}}$, de Röntgen*stroom rot* $[\mathbf{p}.\mathbf{w}]$, en de *magnetiseeringsstroom rot* $c\mathbf{m}$.

Een nieuw te nemen experiment.

11. Laat ons nader nagaan hoe het gesteld is met den stroom van de tweede orde

$$rot\,\mathbf{k}.$$

Blijkens definitie is

$$\mathbf{k} = -\left[({}^2\mathbf{K} \cdot \nabla) \cdot \mathbf{w}\right],$$

en wij kunnen opmerken dat het effect veroorzaakt wordt door een ongelijkmatigheid der beweging van de materie, waarin positieve en

negatieve ladingen buiten elkaar liggen. Indien deze ladingen vaste liggingen hadden, d.w.z. indien de elektronen tusschen de kernen onbewegelijk met die kernen verbonden waren, dan zou men kunnen zeggen dat ook zij dezelfde beweging hadden als de materie: hun bewegingen zouden dan door interpolatie tusschen de bewegingen der kernen worden gevonden. In dit geval zou er geen resulteerende stroom zijn, zooals ook door onze rekening zou worden aan den dag gebracht.

Het is echter duidelijk dat in dit geval, bij een ongelijkmatige beweging van de middenstof, de elektronen om de kernen een draaiende beweging zouden uitvoeren, en dus zouden de atomen een magnetisch moment bezitten. Het is dan echter de taak van **k** om de uitwerking van deze geringe magnetisatie te compenseeren: **k** zal dan gelijk zijn aan $c\mathfrak{m}$ en het tegengestelde teeken hebben.

Aan den anderen kant, indien de elektronen steeds op een zelfden afstand van de kernen zouden blijven, en in dezelfde richting, absoluut gesproken, zoodat zij in het vaste raster der kernen niet steeds dezelfde plaats innemen, dan zullen, bij een ongelijkmatige beweging der materie de elektronen niet om de kernen heen loopen; dan zal alleen **k** in het spel zijn, niet gecompenseerd door een lichte magnetisatie, en wij zullen een inductieveld hebben te verwachten.

Het zal mogelijk moeten zijn om, door in een vaste richting een constant elektrisch veld aan te zetten en een polarisatie te onderhouden, de elektronen een onveranderlijken stand ten opzichte der kernen te laten innemen. In dit geval zal een draaiing een inductiewerking moeten teweegbrengen. De proef zou op de volgende manier genomen kunnen worden, waarbij het gewone Röntgeneffect geëlimineerd wordt.

Men neme een bol van een isoleerende stof, en monteere dien zoo dat hij om een verticale as kan draaien. Omgeef zijn equator met een vaststaanden stroomdraad. Zet een elektrisch veld aan in een constante horizontale richting, en een oscilleeren van den bol moet in den draad een wisselstroom induceeren.

Het effect moet evenredig zijn met het kwadraat der aangezette veldsterkte. Het zal klein zijn, maar waarschijnlijk wel aan te toonen met de gevoelige detectors der radiotelegrafie.

Wij kunnen er nog op wijzen, dat een vergelijking van het effect met de grootte der teweeggebrachte polarisatie zou kunnen leiden tot een schatting van het aantal elektronen dat er per atoom bij de polarisatie betrokken is. Immers, bij een gegeven polarisatie zullen de verplaatsingen s der elektronen omgekeerd evenredig zijn met het aantal n der per atoom verplaatste elektronen, zoodat het effect

k per elektron omgekeerd evenredig met n^2 uit moet vallen. Stoffen welker dielektrische constante aan den invloed van slechts één elektron moet worden toegeschreven, moeten dus dit effect n maal sterker vertoonen dan andere, met dezelfde constante, maar met n „polariseerbare" elektronen.

Spontane electrische polarisatie van zich bewegende magneten.

12. Ofschoon in den titel van deze studie in overeenstemming met een heerschende gewoonte de termen „polariseerings- en magnetiseeringselektronen" gebruikt zijn, blijven wij ons niettemin bewust, dat een scheiding tusschen beide niet te maken valt. Want al moge men in sommige gevallen te doen hebben met elektronen die slechts polarisatie en geen magnetisatie in het leven kunnen roepen, er is geen elektron dat aan de magnetisatie meedoet en niet bij wijlen voor een polarisatie verantwoordelijk is.

Inderdaad, zoodra een gemagnetiseerde stof een snelheidscomponent heeft loodrecht op de magnetisatie, zal zij ook een polarisatie vertoonen in de derde richting loodrecht op de beide vorige. Een magnetisch atoom immers zal elektronen bevatten die om een kern heendraaien, stel bijv. in cirkels en met eenparige snelheid, onder de werking der door de kern uitgeoefende elektromagnetische krachten. Verkrijgt het atoom nu een snelheid in een richting welke in het baanvlak der elektronen ligt, dan zullen die krachten, overeenkomstig de elektronentheorie, en zooals ook de relativiteitstheorie dat tot uiting brengt, wijzigingen ondergaan. De baan zal nu geen cirkel meer kunnen zijn: ze wordt een ellips; en de snelheid zal niet langer eenparig blijven: in de helft der baan bij het eene uiteinde der groote as zal een elektron langer vertoeven dan in de tegenovergestelde helft. Dit beteekent dus dat de magnetische atomen een elektrisch moment krijgen.

Wij zullen over deze polarisatie spreken als over *magnetiseeringspolarisatie*. Haar werking verklaart waarom in een voortbewogen magneet geen stroom ontstaat als gevolg van een beweging loodrecht op het inductieveld dat in zijn binnenste bestaat, zoodat men met glijcontacten aan de kanten van een langen magneet geen stroom kan afnemen als men den magneet opzij trekt. Wij konden bijv. een veerenden beugel nemen welks uiteinden tegen elkaar klemmen, en er een langen staalmagneet doorheen steken. Trekt men den magneet dwars door den beugel, waarbij de klemmende uiteinden met den magneet contact maken, dan zal er geen stroom in den beugel geïnduceerd worden.

Voorts, indien wij een homogeen magnetisch veld hebben, in de onmiddellijke nabijheid van een poolschoen bijv., en wij bewegen de veldverwekkende magneten in een richting dwars op het veld, dan kan wel het magnetisch veld homogeen blijven en stationnair: niettemin zal er een elektrische kracht optreden zoodra deze beweging begint; en men moet de magnetiseeringspolarisatie in de veldmagneten daarvoor verantwoordelijk stellen.

Later zullen wij op deze dingen dieper ingaan (§ 20), nadat wij ons resultaat uit een relativiteitsoogpunt zullen hebben bekeken. Wij zullen dan ook nader het onderscheid kunnen definieeren tusschen de elektrische polarisatie die een onafhankelijk eigen bestaan leidt, en de magnetiseeringspolarisatie, welke beide nog ononderscheiden in $\mathfrak{p}$ vereenigd staan.

De invariantie van de uitkomsten.

13. Tot dusver hoefden wij geen enkele stelling uit de relativiteitstheorie te hulp te roepen bij de afleiding. Niettemin bezitten onze formules volledig alle invariante eigenschappen, niet alleen in den zin der beperkte relativiteitstheorie van EINSTEIN-MINKOWSKI, maar ook in den zin van EINSTEIN's algemeene relativiteitstheorie.

Zooals bekend is, hebben wij daar te maken met de lengte van een vierdimensionaal element ds:

$$ds^2 = \Sigma\,(ab)\, g_{ab}\, dx^a\, dx^b,$$

indien dx^a $(a = 1, 2, 3, 4)$ de aangroeiingen van coördinaten en tijd zijn. De determinant der (continue) g_{ab} heet g, en zijn onderdeterminanten, gedeeld door g zelf, heeten g^{ab}.

Herinneren wij ons de definitie van Nw^a (§ 3):

$$Nw^a = \frac{\sqrt{g}\, N\, d\,V\, dx^a}{\sqrt{g}\, d\,V\, dx^{(4)}},$$

dan merken wij op dat $N\,d\,V$ een getal is, dx^a een contravariante vector, en $\sqrt{g}\, d\,V\, dx^{(4)}$ een scalair. Dus is Nw^a een met $\sqrt{g}$ vermenigvuldigde contravariante vector.

θr^a is ook een contravariante vector, zoodat

$$\theta r^a\, Nw^b - \theta r^b\, Nw^a$$

een scheefsymmetrische contravariante tensor is, maal $\sqrt{g}$. Soms noemt men dat een contravarianten „volumen"-tensor, of tensordichtheid (WEYL). Voorts zal

$$\delta\, Nw^a = \Sigma\,(b) \frac{\partial}{\partial x^b} \{\theta r^a\, Nw^b - \theta r^b\, \delta\, Nw^a\}$$

de contravariante vectordivergentie zijn van dien tensor, maal $\sqrt{g}$, zoodat dus δNw^a van denzelfden aard is als Nw^a zelf.

Op dezelfde manier overtuigt men zich dat de tweede variatie

$$\delta^2 Nw = \Sigma\,(b)\,\frac{\partial}{\partial x^b}\{\theta r^a\,\delta N w^b - \theta r^b\,\delta N w^a\}$$

een contravariante vector is, alweer maal $\sqrt{g}$.

Bijgevolg voldoen onze uitkomsten aan de eischen van invariantie, die men stellen kan, en wij zijn vrij alle toepassingen der algemeene relativiteitstheorie te maken.

Nu wij aldus het ware karakter van onze tensoren hebben vastgesteld, zullen wij voortaan $\sqrt{g}\;T^{ab}$ schrijven in plaats van T^{ab}. Dit zal tot geen verwarring aanleiding kunnen geven. Dus

$$\sqrt{g}\;T^{ab} = e\theta r^a\,Nw^b - e\theta r^b\,Nw^a + \tfrac{1}{2}\,e\{\theta r^a\,\delta\,Nw^b - \theta r^b\,\delta\,Nw^a\}.$$

Voorts zullen wij in het oog houden, dat niet w^a, maar wel $w^a\,dx^{(4)}/ds$ de contravariante kentallen van een snelheidsvector zijn, al zullen wij daar geen nieuwe notatie voor invoeren.

De algemeen invariante veldvergelijkingen.

14. Men kan den covarianten veldtensor schrijven als de rotatie van een potentiaalvector φ_a:

$$f_{ab} = \frac{\partial \varphi_b}{\partial x^a} - \frac{\partial \varphi_a}{\partial x^b}, \qquad (a = 1, 2, 3, 4; \quad b = 1\,..\,4). \qquad (14.1)$$

Wij kunnen ook de contravariante kentallen vormen:

$$f^{ab} = \Sigma\,(cd)\,g^{ac}\,g^{bd}\,f_{cd},$$

en de fundamenteele vergelijkingen der elektronentheorie zijn

$$\Sigma\,\frac{\partial}{\partial x^b}(\sqrt{g}\,f^{ab}) = \varrho v^a. \qquad (14.2)$$

Hierin is ϱ de dichtheid der elektrische lading, en ϱv^a is een contravariante vector maal $\sqrt{g}$.

Men kan (14.1) ook weergeven in een andere vergelijking. Daartoe vormen wij eerst den met f_{ab} geconjugeerden tensor door hem met den contravarianten tensor van den vierden rang $\frac{1}{2}\delta^{abcd}/\sqrt{g}$ twee keer samentrekkend te vermenigvuldigen. δ^{abcd} is 1 indien de indices $abcd$ een even permutatie vormen van 1234, en anders nul[1]). De geconjugeerde $f_*{}^{ab}$ is

$$f_*{}^{ab} = \Sigma\,(cd)\,\frac{1}{2\sqrt{g}}\,\delta^{abcd}\,f_{cd}.$$

Schrijven wij nu

[1]) Om uit *contravariante* kentallen f^{ab} de geconjugeerde te vinden, vermenigvuldige men op dezelfde manier met den *covarianten* tensor van den vierden rang $1/2\,\sqrt{g}\,\delta_{abcd}\,.\,(\delta_{abcd} = \delta^{abcd})$.

$$\Sigma\,(b)\,\frac{\partial}{\partial x^b}\,(\sqrt{g} f_*^{ab}) = 0, \tag{14.3}$$

dan zijn deze vergelijkingen krachtens (14.1) identiteiten.

De MINKOWSKIaansche kracht die er op een bewegende lading e werkt heeft de covariante componenten

$$f_a = e\,\Sigma\,(b)\,\frac{dx^{(4)}}{ds}\,w^b f_{ab}.$$

Deze vergelijkingen worden geacht te gelden ook in de kleinste elementen der materie.

Om de grovere vergelijkingen te krijgen die de voor ons waarneembare verschijnselen beheerschen, vormen wij telkens het gemiddelde over een klein gebied, dat niettemin nog vele atomen en elektronen bevat. Zoo definieeren wij

$$F_{ab} = \frac{\int f_{ab} \sqrt{g}\, dx^{(4)} \ldots dx^{(4)}}{\int \sqrt{g}\, dx^{(4)} \ldots dx^{(4)}}, \qquad F^{ab} = \frac{\int f^{ab} \sqrt{g}\, dx^{(1)} \ldots dx^{(4)}}{\int \sqrt{g}\, dx^{(1)} \ldots dx^{(4)}};$$

Men ziet zonder meer dat nog is $F^{ab} = \Sigma(cd)\, g^{ac} g^{bd} F_{cd}$.

Het gemiddelde van den convectiestroom ϱv^a zoover die afkomstig is van de gebonden elektronen, hebben wij juist in het voorgaande afgeleid. Wij krijgen dus in niet-geleiders:

$$\Sigma\,(b)\,\frac{\partial}{\partial x^b}\,(\sqrt{g}\, F^{ab}) = \Sigma\,(b)\,\frac{\partial}{\partial x^b}\,(\sqrt{g}\, T^{ab}). \tag{14.41}$$

In geleiders moet de stroom der vrije elektronen $\sqrt{g} I^a$ aan het rechterlid worden toegevoegd. Het andere stel vergelijkingen wordt

$$\Sigma\,(b)\,\frac{\partial}{\partial x^b}\,(\sqrt{g}\, F_*^{ab}) = 0 \tag{14.42}$$

Als oplossing van (14.41) zou men bij gelegenheid kunnen beproeven te nemen $F^{ab} = T^{ab}$. Het is echter niet zeker dat men daardoor niet in conflict komt met (14.42). Beschikt men echter over een veld E^{ab} zoodanig dat

$$\Sigma\,(b)\,\frac{\partial}{\partial x^b}\,(\sqrt{g}\, E^{ab}) = 0 \tag{14.51}$$

en

$$\Sigma\,(b)\,\frac{\partial}{\partial x^b}\,(\sqrt{g}\, E_*^{ab}) = -\,\Sigma\,(b)\,\frac{\partial}{\partial x^b}\,(\sqrt{g}\, T_*^{ab}), \tag{14.52}$$

waarin E_*^{ab} en T_*^{ab} de geconjugeerden zijn van E^{ab} en T^{ab}, dan heeft men in

$$F^{ab} = T^{ab} + E^{ab}$$

een oplossing der veldvergelijkingen (14.41) en (14.42).

Daarbij kunnen wij T^{ab} het inwendige, en E^{ab} het uitwendige veld noemen.

Scheiding van polariseerings- en magnetiseeringstensor.

15.1. Wij hebben reeds opgemerkt dat in onzen tensor $\sqrt{g}\, T^{ab}$ polarisatie en magnetisatie door elkaar heen gemengd zitten. Inderdaad is het niet altijd gemakkelijk te onderscheiden wat er wezenlijk bij de magnetisatie behoort, en wat louter van polarisatie afkomstig is.

Laat ons aannemen dat wij in een coordinatensysteem werken waarin g_{a4} verdwijnt voor $a = 1, 2, 3$. Dit beteekent dat de coordinaten en tijd zoo gekozen zijn, dat de lichtsnelheid voor stralen in tegengestelde richting even groot is. Ook brengt dit mee, dat, zoo vaak de drie contravariante ruimte-componenten der snelheid nul zijn, dit ook het geval is met de covariante ruimtecomponenten.

Het staat ons nu vrij om in punten waar de materie stilstaat, of ook, in willekeurige punten nadat wij door een geschikte coordinatentransformatie op stilstand hebben getransformeerd, den tensor T^{ab} in twee tensoren te splitsen, waarvan de eene slechts $(a4)$-componenten bevat, en de andere slechts de overige. Deze twee zouden wij vervolgens resp. *polariseerings-* en *magnetiseeringstensor* kunnen noemen. Het spreekt vanzelf dat bij een verandering van coordinaten, of bij het in beweging geraken, niet de helft der componenten nul kan blijven in deze tensoren. De magnetiseeringstensor bijv., wordt daarbij in de open plaatsen gecompleteerd met polarisatietermen: de magnetiseeringspolarisatie. Wij schrijven ${}_0T^{ab}$ voor T^{ab} in stilstaande punten, en scheiden:

$$ {}_0T^{ab} = {}_0M^{ab} + {}_0P^{ab}, $$

waarbij

$$ {}_0M^{ab} \;(=)\; \begin{array}{cccc} & {}_0T^{12} & {}_0T^{13} & 0 \\ {}_0T^{21} & & {}_0T^{23} & 0 \\ {}_0T^{31} & {}_0T^{32} & & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \end{array}, $$

en

$$ {}_0P^{ab} \;(=)\; \begin{array}{cccc} & 0 & 0 & {}_0T^{14} \\ 0 & & 0 & {}_0T^{24} \\ 0 & 0 & & {}_0T^{34} \\ {}_0T^{41} & {}_0T^{42} & {}_0T^{43} & \end{array}. $$

Wij hadden ook de covariante kentallen T_{ab} van den tensor kunnen nemen. De scheiding zou dan hetzelfde resultaat gehad hebben. Dit is daaraan te danken, dat g_{a4} voor $a = 1, 2, 3$ nul is. Anders zou de toepassing van het scheidingsrecept een andere uitkomst leveren al naar het op de co- of op de contravariante kentallen werd toegepast. In zoo'n geval dient men eerst te transformeeren naar

een stelsel waar bedoelde g_{a4} wèl verdwijnen, om daarna zuiver het onderscheid tusschen polarisatie en magnetisatie te kunnen maken.

15.2. Wij kunnen nu in het kort aangeven wat de aanvullende betrekkingen tusschen de polarisatie, magnetisatie en geleidingsstroom eenerzijds en de elektrische en magnetische krachten anderzijds moeten worden. Wij zullen geheel formeel te werk gaan, slechts door de invariantie-eigenschappen geleid.

Om de veralgemeening te vinden van de betrekking $\mathbf{P} = (\varepsilon - 1)\,\mathbf{E}$ maken wij eerst uit den veldtensor een krachtvector F^a :

$$F^a = \Sigma\,(b)\,\frac{dx^{(4)}}{ds}\,w_b\,F^{ab},$$

en op dezelfde manier uit den polarisatietensor een vector P^a:

$$P^a = \Sigma\,(b)\,\frac{dx^{(4)}}{ds}\,w_b\,P^{ab}.$$

De gezochte betrekking schrijven wij neer als

$$P^a = -\,(\varepsilon - 1)\,F^a.$$

De tweede betrekking $\mathbf{B} = \mu\mathbf{H}$, of liever $\mathbf{M} = \frac{\mu - 1}{\mu}\,\mathbf{B}$, wordt op dergelijke wijze veralgemeend. Wij vormen uit den geconjugeerden veldtensor een vector G_a:

$$G_a = \Sigma\,(b)\,\frac{dx^{(4)}}{ds}\,w^{(b)}\,F_{*ab},$$

en eveneens een vector Q_a uit den geconjugeerden magnetischen tensor:

$$Q_a = \Sigma\,(b)\,\frac{dx^{(4)}}{ds}\,w^b\,M_{*ab},$$

De veralgemeening is

$$Q_a = -\,\frac{\mu - 1}{\mu}\,G_a.$$

De stroom der vrije elektronen, ten slotte, is deels een convectiestroom der ladingen met de snelheid der materie, deels een geleidingsstroom. De laatste is de component van $\sqrt{g}\,I^a$ loodrecht (in vierdimensionalen zin) op den snelheidsvector der materie, dus $\sqrt{g}$ maal den vector

$$J^a = I^a - w^a \left\{\frac{dx^{(4)}}{ds}\right\}^2 \Sigma\,(b)\,w_b\,I^b.$$

Men kan dit ook anders inkleeden. Wij kunnen met den stroomvektor I^a een tensor maken

$$I^{ab} = \frac{dx^{(4)}}{ds}\left\{I^a\,w^b - I^b\,w^a\right\}$$

en dezen samentrekkend vermenigvuldigen met den snelheidsvector:

$$J^a = \Sigma\,(b)\,\frac{dx^{(4)}}{ds}\,w_b\,I^{ab}.$$

Het resultaat hiervan is weer hetzelfde. Wij moeten nu stellen

$$J^a = -\,\lambda\,F^a.$$

Wij teekenen hierbij aan, dat in de gewone vergelijking $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$, de geleidings-coefficient σ is $\lambda \sqrt{g}$.

16.1. Laat ons den tensor P^{ab} nemen, en er zijn geconjugeerde uit afleiden:

$$P_{*ab} = \Sigma\,(cd)\,\tfrac{1}{2}\,\sqrt{g}\,\delta_{abcd}\,P^{cd}.$$

Wij krijgen dan

$$P_{*ab}\,(=)\quad \begin{matrix} & \sqrt{g}P^{34} & -\sqrt{g}P^{24} & \sqrt{g}P^{23} \\ -\sqrt{g}P^{34} & & \sqrt{g}P^{14} & \sqrt{g}P^{31} \\ \sqrt{g}P^{24} & -\sqrt{g}P^{14} & & \sqrt{g}P^{12} \\ -\sqrt{g}P^{23} & -\sqrt{g}P^{31} & -\sqrt{g}P^{12} & \end{matrix}$$

Vermenigvuldigen wij dezen tensor samentrekkend met den snelheidsvector:

$$\Sigma\,(b)\,\frac{dx^{(4)}}{ds}\,w^b P_{*ab},$$

dan krijgen wij een vector, die in stilstaande punten verdwijnt, omdat dan $w^{(1)}$, $w^{(2)}$, $w^{(3)}$, en ${}_0P_{*a4}$ verdwijnen. Bijgevolg is deze vector altijd nul en wij zullen steeds hebben

$$0 = w^{(2)}\sqrt{g}P^{34} - w^{(3)}\sqrt{g}P^{24} + \sqrt{g}P^{23}, \qquad (16.1)$$

en dergelijke betrekkingen voor cyclische verwisselingen van 123. Aangezien nu $\sqrt{g}P^{a4}$ $(a = 1, 2, 3)$ de componenten der polarisatie zijn, vinden wij hier bevestigd, dat de „midden"-termen $\sqrt{g}\,P^{23}$ van den polariseeringstensor gevormd worden door de componenten van den bijbehoorenden Röntgenvector.

16.2. Een dergelijke redeneering passen wij op den magnetiseeringstensor toe. Wij vermenigvuldigen hier M^{ab} zelf samentrekkend met den snelheidsvector:

$$\Sigma\,(bc)\,g_{bc}\,\frac{dx^{(4)}}{ds}\,w^c\,M^{ab} = \Sigma(b)\,\frac{dx^{(4)}}{ds}\,w_b\,M^{ab},$$

en krijgen wederom een vector die steeds nul is; want in een stilstaand punt verdwijnen w_1, w_2, w_3, en ${}_0M^{a4}$, en een transformatie naar beweging laat den vector nul. Dus geldt steeds

$$0 = w_2\,M^{12} + w_3\,M^{13} + w_4\,M^{14}. \quad (cycl.\ 123). \qquad (16.2)$$

Hier treffen wij de *magnetiseeringspolarisatie* $\sqrt{g}M^{14}$ aan uitgedrukt

in andere componenten van $\sqrt{g} M^{ab}$ $(a, b \neq 4)$. Deze laatste moeten, zooals wij in § 8 gezien hebben, ook de componenten van den RÖNTGEN-vector bevatten die bij de magnetiseeringspolarisatie hooren. Hierin ligt een middel om de laatste geheel uit te drukken in de magnetisatie en in k^{ab} (zie § 19).

Aansluiting aan bekende theorieën.

17. EINSTEIN is bij het opstellen van den polarisatietensor uitgegaan van den in § 15.2 gedefinieerden vector P^a, en hij geeft voor den tensor [1])

$$\frac{dx^{(4)}}{ds} \{ P^a w^b - P^b w^a \}.$$

Om te laten zien dat dit hetzelfde is als onze tensor P^{ab} kunnen wij een component, bijv. den (1-2)-component, eens uitschrijven:

$$\frac{dx^{(4)}}{ds}\{P^a w^b - P^b w^a\} = \left\{\frac{dx^{(4)}}{ds}\right\}^2 \Big\{ w^{(2)} (w_2 P^{12} + w_3 P^{13} + w_4 P^{14}) -$$

$$- w^{(1)} (w_1 P^{21} + w_3 P^{23} + w_4 P^{24}) \Big\}.$$

Wij kunnen anders rangschikken:

$$= \left\{\frac{dx^{(4)}}{ds}\right\}^2 \Big\{ P^{12} (w^{(1)} w_1 + w^{(2)} w_2 + w^{(3)} w_3 + w^{(4)} w_4) -$$

$$+ w_3 (w^{(1)} P^{32} + w^{(2)} P^{13} + w^{(3)} P^{21}) + w_4 (w^{(1)} P^{42} + w^{(2)} P^{14} + w^{(4)} P^{21}) \Big\}.$$

en nu opmerken dat de laatste twee haken krachtens (16.1) verdwijnen, want bijv.:

$$\frac{dx^{(4)}}{ds} (w^{(1)} P^{32} + w^{(2)} P^{13} + w^{(3)} P^{21}) =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{dx^{(4)}}{ds} (w^{(1)} P_{*41} + w^{(2)} P_{*42} + w^{(3)} P_{*43}) = 0.$$

Het overblijvende wordt juist P^{12} aangezien

$$\left\{\frac{dx^{(4)}}{ds}\right\}^2 \Sigma w^b w_b = 1.$$

Op dezelfde manier kunnen wij ons overtuigen dat de uit Q_a gevormde magnetisatietensor, of beter gezegd, zijn geconjugeerde:

$$\frac{dx^{(4)}}{ds} \{ Q_a w_b - Q_b w_a \}$$

dezelfde is als onze M_{*ab}.

18. Laat ons het geval nemen van een zwaartekrachtvrij veld. Dan hebben g_{ab} en g^{ab} de waarden:

[1]) *Die formale Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorte*, Berl. Sitz, **41**, p. 1065, 1914.

$$g_{ab}\,(=)\begin{array}{cccc} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c^2 \end{array},\quad g_{ab}\,(=)\begin{array}{cccc} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/c^2 \end{array},\quad g = -c^2\ ^{1)}$$

Indien **A** en φ de driedimensionale vector- en scalaire potentialen voorstellen, dan zijn de componenten van den viertalligen potentiaalvector φ_a: $\mathbf{A}_x, \mathbf{A}_y, \mathbf{A}_z$ en $-c\varphi$. De componenten der veldsterkten worden nu

$$F_{ab}\ (=)\begin{array}{cccc} & \mathrm{B}_z & -\mathrm{B}_y & c\mathrm{E}_x \\ -\mathrm{B}_z & & \mathrm{B}_x & c\mathrm{E}_y \\ \mathrm{B}_y & -\mathrm{B}_x & & c\mathrm{E}_z \\ -c\mathrm{E}_x & -c\mathrm{E}_y & -c\mathrm{E}_z & \end{array},$$

$$F^{ab}\ (=)\begin{array}{cccc} & \mathrm{B}_z & -\mathrm{B}_y & -\mathrm{E}_x/c \\ -\mathrm{B}_z & & \mathrm{B}_x & -\mathrm{E}_y/c \\ \mathrm{B}_y & -\mathrm{B} & & -\mathrm{E}_z/c \\ \mathrm{E}_x/c & \mathrm{E}_y/c & \mathrm{E}_z/c & \end{array}.$$

De vergelijkingen voor het veld zijn

$$\Sigma(b)\frac{\partial}{\partial x^b}(\sqrt{g}\,F^{ab}) = \Sigma(b)\frac{\partial}{\partial x^b}(\sqrt{g}\,P^{ab} + \sqrt{g}\,M^{ab}),$$

en wij hebben, als **P** de zuiver elektrische polarisatie voorstelt:

$$\sqrt{g}\,P^{ab}\ (=)\begin{array}{cccc} & [\mathrm{Pw}]_z & -[\mathrm{Pw}]_y & \mathrm{P}_x \\ -[\mathrm{Pw}]_z & & [\mathrm{Pw}]_x & \mathrm{P}_y \\ [\mathrm{Pw}]_y & -[\mathrm{Pw}]_x & & \mathrm{P}_z \\ -\mathrm{P}_x & -\mathrm{P}_y & -\mathrm{P}_z & \end{array}, \qquad (18.1)$$

terwijl

$$\sqrt{g}\,M^{ab}(=)\begin{array}{cccc} & c\mathrm{m}_z+\mathrm{k}_z+[\mathrm{n.w}]_z & -c\mathrm{m}_y-\mathrm{k}_y-[\mathrm{n.w}]_y & \mathrm{n}_x \\ -c\mathrm{m}_z-\mathrm{k}_z-[\mathrm{n.w}]_z & & c\mathrm{m}_x+\mathrm{k}_x+[\mathrm{n.w}]_x & \mathrm{n}_y \\ c\mathrm{m}_y+\mathrm{k}_y+[\mathrm{n.w}]_y & -c\mathrm{m}_x-\mathrm{k}_x-[\mathrm{n.w}]_x & & \mathrm{n}_z \\ -\mathrm{n}_x & -\mathrm{n}_y & -\mathrm{n}_z & \end{array} \qquad (18.2)$$

Hierin hebben wij voor de magnetiseeringspolarisatie **n** geschreven

De geconjugeerde tensor van het veld wordt

$$F_*^{ab}\ (=)\begin{array}{cccc} & \mathrm{E}_z & -\mathrm{E}_y & \mathrm{B}_x/c \\ -\mathrm{E}_z & & \mathrm{E}_x & \mathrm{B}_y/c \\ \mathrm{E}_y & -\mathrm{E}_x & & \mathrm{B}_z/c \\ -\mathrm{B}_x/c & -\mathrm{B}_y/c & -\mathrm{B}_z/c & \end{array}$$

---

1) Ter vermijding van imaginairen mogen wij in $\sqrt{g}$ nemen $|g|$.

Men zal zien dat de veldvergelijkingen

$$\Sigma(b)\frac{\partial}{\partial x^b}(\sqrt{g}\,F_*^{ab})=0$$

neerkomen op

$$c\,rot\,\mathbf{E}+\dot{\mathbf{B}}=0, \tag{18.31}$$

$$div\,\mathbf{B}=0, \tag{18.32}$$

terwijl de andere den vorm aannemen

$$div\,\mathbf{E}=-\,div\,(\mathbf{P}+\mathbf{n}), \tag{18.41}$$

en

$$c\,rot\,\mathbf{B}-\dot{\mathbf{E}}=rot\,(c\mathbf{m}+\mathbf{k}+[\mathbf{n}.\mathbf{w}]+[\mathbf{P}.\mathbf{w}])+[\dot{\mathbf{P}}+\dot{\mathbf{n}}]. \tag{18.42}$$

Dit zijn de bekende vergelijkingen die wij reeds in § 10 zijn tegengekomen. Daar hadden wij de polarisatie $\mathbf{p}=\mathbf{P}+\mathbf{n}$ nog niet gesplitst.

19. Laat ons thans $\mathbf{n}$ geheel uitdrukken in $\mathbf{m}$ en $\mathbf{k}$. Wij merken op dat in de vergelijking van § 16.2 is:

$$w_1=-\mathrm{w}_x,\qquad w_2=-\mathrm{w}_y,\qquad w_3=-\mathrm{w}_z,\qquad w_4=g_{44}\,w^{(4)}=c^2,$$

en zien dat dus

$$c^2\,\mathbf{n}_x=\mathrm{w}_y\,(c\mathbf{m}_z+\mathbf{k}_z+[\mathbf{n}\,.\,\mathbf{w}]_z)-\mathrm{w}_z\,(c\mathbf{m}_y+\mathbf{k}_y+[\mathbf{n}\,.\,\mathbf{w}]_y)$$

of

$$c^2\,\mathbf{n}=[\mathbf{w}\,.\,(c\mathbf{m}+\mathbf{k}+[\mathbf{n}\,.\,\mathbf{w}])\,]. \tag{19.1}$$

Hieruit haalt men gemakkelijk

$$(\mathbf{n}\,.\,\mathbf{w})=0,$$

en daar

$$[\mathbf{w}\,.\,[\mathbf{n}\,.\,\mathbf{w}]\,]=w^2\mathbf{n}-\mathbf{w}\,(\mathbf{n}\,.\,\mathbf{w}),$$

krijgen wij

$$\mathbf{n}_x=\sqrt{g}\,M^{14}=\frac{[\mathbf{w}\,.\,(c\mathbf{m}+\mathbf{k})\,]_x}{c^2\left(1-\dfrac{w^2}{c^2}\right)},\ \text{enz.} \tag{19.2}$$

en

$$\sqrt{g}\,M^{12}=\frac{c\mathbf{m}_z+\mathbf{k}_z}{1-\dfrac{w^2}{c^2}}-\frac{\mathrm{w}_z\,(\mathbf{w}\,.\,(c\mathbf{m}+\mathbf{k})\,)}{c^2\left(1-\dfrac{w^2}{c^2}\right)},\ \text{enz.} \tag{19.3}$$

In dezen vorm laat zich onze uitkomst gemakkelijk vergelijken met wat Born voor den magnetiseeringstensor aangeeft. [1]) Hij vestigt eveneens de aandacht op de aanwezigheid van den vector $\mathbf{n}$ en geeft te kennen dat deze het magnetische analogon is van den Röntgen-vector. Wij kunnen dat hier gemakkelijk controleeren en merken op dat de anologie gelegen is in de formules (16.1) en (16.2), resp. (19.1), maar dat hier, in (19.2), de factor $1/(1-w^2/c^2)$ de

[1]) l.c. form. 39 en 39′, pp. 546 en 547.

analogie verstoort. Het verschil van opvatting ligt hierin: dat Born, afgezien van het feit dat hij $c\mathbf{m}$ en $\mathbf{k}$ niet uit elkaar houdt, de volledige componenten $\sqrt{g}M^{23}$, $\sqrt{g}M^{31}$ en $\sqrt{g}M^{12}$ voor de magnetisatie aanziet, en er niet op schijnt gelet te hebben, dat zij behalve de eigenlijk gezegde magnetisatie nog de componenten van den Röntgen-vector $[\mathbf{n}\,.\,\mathbf{w}]$ in zich bergen.

Born legt den nadruk op de volkomen symmetrie in zijn elektrische en magnetische vergelijkingen, en ongetwijfeld kan men in die symmetrie een mathematische schoonheid genieten. Het zou echter een vergissing zijn, te meenen dat hun onderscheid tegenover de vergelijkingen van Lorentz meer dan een verschil in vorm zou zijn. Uit ons onderzoek blijkt ten duidelijkste, dat de *natuurkundige inhoud* van Born's vergelijkingen geen andere zijn kan dan hetgeen door Lorentz in zijn vergelijkingen is neergelegd.

Voorbeelden van werking der magnetiseeringspolarisatie.

20. Daar Born schreef, dat hem geen verschijnselen bekend waren waarbij de magnetiseeringspolarisatie tot uiting komt, kan het misschien zijn nut hebben, nog op enkele werkingen te wijzen, die aan $\mathbf{n}$ mogen worden toegeschreven.

Wij willen het geval beschouwen van een langen staalmagneet, die een beweging heeft loodrecht op zijn magnetisatie. Wij zullen daarbij het aan het eind van § 14 aangeduide onderscheid maken tusschen het „inwendige" en het „uitwendige" veld, en aannemen dat het laatste kan worden verwaarloosd; dit mag gerekend worden het geval te zijn, indien de magnetisatie homogeen is en de polen van den langen magneet ver verwijderd zijn van het gebied waar wij ons bevinden.

Uit form. (18.41) besluiten wij dan tot een inwendig elektrisch veld, als gevolg van de magnetiseeringspolarisatie, ten bedrage van

$$\mathbf{E} = -\mathbf{n}.$$

Men zou verwachten dat in dit veld de vrije elektronen naar de kanten van den magneet gedreven zouden worden. Maar men bedenke dat zij deelen in de beweging van den magneet, en dus in het inwendige inductieveld, dat blijkens form. (18.42) op

$$c\mathbf{B} = c\mathbf{m} + \mathbf{k} + [\mathbf{n}\,.\,\mathbf{w}]$$

gesteld moet worden, onderhevig zullen zijn aan de werking van een (Newtoniaansche) kracht

$$e\left(\mathbf{E} + \frac{1}{c}\,[\mathbf{w}\,.\,\mathbf{B}]\right).$$

Deze uitdrukking is echter nul krachtens de vergelijkingen

16.2 en 19.1, zoodat het duidelijk is dat de elektronen niet opzij worden gedreven. Vandaar dat men geen stroom krijgt door glijcontacten die men opzij aan zou brengen, en de in § 12 aangeduide proef levert niets op.

Anders wordt het echter, indien wij den magneet dwars doorsnijden en een smalle spleet openlaten die ruimte biedt voor een vast gehouden geleiddraad, terwijl wij de twee halve magneten er dwars overheen trekken. Het „uitwendige" veld in die spleet zal nu de voortzetting zijn van het „inwendige" veld in den magneet. Het zal hetzelfde bedrag $\mathbf{E} = -\mathbf{n}$ hebben, en evenzeer door de magnetiseeringspolarisatie in het leven geroepen zijn. De elektronen in den geleiddraad worden nu niet door de kracht $[\mathbf{w}\,\mathbf{B}]/c$ verhinderd aan de elektrische kracht gehoor te geven, en er zal in den draad een stroom ontstaan. Wij moeten dus zeggen, dat in dit geval, *niettegenstaande het magnetisch veld homogeen en constant blijft, het de magnetiseeringspolarisatie is die,* bij het passeeren der polen voorbij den draad, *een elektrische kracht induceert.*

De rollen der eerste en der tweede variatie.

21. Tot slot willen wij nog opmerken, dat de uitkomst der eerste variatie geheel opgenomen is in den polarisatietensor, en dat het voornaamste deel van het resultaat der tweede variatie in den magnetiseeringstensor zit.

Beschouwen wij nog eens de volledige polarisatie (6.3 en 6.2):

$$N e\left[\varrho^a - \tfrac{1}{2}\,\theta r^{(4)}\left\{\frac{d\varrho^a}{dx^{(4)}} - \Sigma\,\varrho^c\,\frac{\partial w^a}{\partial x^c}\right\} + \tfrac{1}{2}\,\Sigma\,\varrho^c\,\frac{\partial\varrho^a}{\partial x^c}\right] - \tfrac{1}{2}\,\Sigma\,\frac{\partial\, N e\,\varrho^a\,\varrho^c}{\partial x^c}.$$

Hierin is $Ne\varrho^a$ het stuk dat bij de eerste variatie voor den dag komt, en verreweg het belangrijkste.

Het is niet kort te zeggen, welke termen nu precies de magnetiseeringspolarisatie aangeven. Kiest men de r^a zoodanig dat in stilstaande punten $r^{(4)}$ altijd nul is, dan komt

$$\tfrac{1}{2}\,Ne\,\Sigma\,\varrho^c\,\frac{\partial\varrho^a}{\partial x^c} - \tfrac{1}{2}\,\Sigma\,\frac{\partial\, N e\,\varrho^a\,\varrho^c}{\partial x^c} = \tfrac{1}{2}\,\delta N\,.\,e\,\varrho^a\,.$$

voor het grootste deel als gewone polarisatie in den polariseeringstensor. Een kleine fractie echter (voorzoover δN geen scalair is), vormt met

$$-\tfrac{1}{2}\,N e\,\theta r^{(4)}\left\{\frac{d\varrho^a}{dx^{(4)}} - \Sigma\,\varrho^c\,\frac{\partial w^a}{\partial x_c}\right\}$$

de magnetiseeringspolarisatie. Maar wij willen hier niet uitvoeriger op doorgaan.

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN biedt, mede namens den Heer A. L. TH. MOESVELD, een mededeeling aan: *„De Metastabiliteit van het Internationale* WESTON-*element en zijne Onbruikbaarheid als Normaalelement.*"

1. Volgens besluit van de „International Conference on electrical Units and Standards," gehouden te Londen [1]) in het jaar 1908, wordt als negatieve elektrode van het WESTON-element, dat als internationale standaard van elektromotorische kracht wordt aangenomen, een kadmiumamalgaam van 12.5 gewichtsprocenten gekozen. Het element moet steeds overmaat van vast $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ bevatten en volgens een door die konferentie vastgesteld schema worden vervaardigd. Als temperatuurformule wordt aanbevolen de uitdrukking, door F. A. WOLFF (Bureau of Standards, Washington D.C.), uit zijne metingen aan elementen met 12.5 gew. proc. amalgaam afgeleid. [2])

Zij luidt:

$$E_t = E_{20} - 0.0000406(t-20) - 0.00000095(t-20)^2 + 0.00000001(t-20)^3 \ldots \quad (1)$$

In aansluiting aan de resultaten, te Washington in het jaar 1910 verkregen, geldt van 1 Januari 1911 af de waarde $E_{20} = 1.0183$ Volt.

De internationale formule geldt tusschen 0 en 40° C.

2. Daar door bovenvermelde besluiten een grootheid, die in ons elektrisch maatsysteem een zoo belangrijke rol speelt, wordt vastgelegd, en genoemde konferentie tevens de voorschriften heeft gegeven, volgens welke een ieder zich eenen scherp gedefinieerden standaard van E.K. zou kunnen verschaffen, rijst de vraag, of het WESTON-normaalelement, volgens die voorschriften gekonstrueerd, inderdaad de betrouwbaarheid bezit, die de bedoelde Kommissie daaraan toekent.

In hetgeen volgt zal worden aangetoond, *dat het* WESTON-*normaalelement* (*met* 12.5 *gew. proc. kadmiumamalgaam*), *aanbevolen door de Internationale Kommissie, bij de gewone temperaturen, bij welke het*

[1]) Report, Londen 1908. DARLING and Son. Uittreksel Elektrotechn. Zeitschr. **30** 344 (1909).

W. JAEGER, Elektrische Messtechnik, Leipzig 1917, Blz. 128.

[2]) Bulletin of the Bureau of Standards **5**, 309 (1908).

[3]) Wied. Ann. N. F. **59**, 575 (1896).

W. JAEGER, Die Normalelemente, Halle 1902. Blz. 85.

dienst doet, een metastabiel element is, dat spontaan in den stabielen toestand kan overgaan. Daarbij treden veranderingen in zijne E.K. op, die circa 6 millivolt (bij 0° C) kunnen bereiken. Daar zoowel direkt bij het samenstellen als bij het staan de stabilisatie kan intreden, is dit element als standaard onbruikbaar.

Ter geruststelling worde hier aanstonds aan toegevoegd, dat c. p. door vervanging van het genoemde amalgaam door een zoodanig, dat 8 gew. proc. kadmiumamalgaam bevat, een element kan worden verkregen, dat tusschen 0° en + 40° C. in allen deele aan de strengste eischen voldoet, die aan eenen standaard behooren te worden gesteld, terwijl voor zulk een element in het genoemde temperatuurinterval formule (1) geldig is.

3. Plaatst men zich op het standpunt, dat aan een normaalelement de eisch behoort te worden gesteld, dat het chemisch scherp en eenwaardig („eindeutig") is gedefinieerd, opdat het op elk willekeurig oogenblik met zekerheid kan worden gereproduceerd, zoomede, dat het op den duur konstant is, dan blijkt, dat *aan niet één dier voorwaarden door het internationale element wordt voldaan.*

Op zeer sprekende wijze wordt dit geïllustreerd door de volgende waarnemingen: Twaalf normaalelementen, volgens het internationale voorschrift samengesteld met 12.5 gew. proc. amalgaam door Ernst Cohen en Helderman, werden bij verschillende temperaturen op hunne E.K. onderzocht, terwijl zij zich in thermostaten bevonden, die gedurende 6—11 dagen op 0°.02 konstant werden gehouden.[1]) De verkregen resultaten zijn in de Tabellen 1, 2, 3 en 4 samengevat. Terwijl bij 25° C. alle cellen dezelfde E. K. vertoonen (1.01810 Volt), gedragen de elementen 11 en 12 zich bij 20°, 15° en 0° geheel afwijkend. Bij 0° wijken zij zelfs niet minder dan ongeveer 6 millivolt van de waarde der overigen af. Worden N°. 11 en 12 op 25° C. teruggebracht, dan verdwijnt het verschil.

Wij vinden hier dus geheel hetzelfde beeld terug als bij Weston-elementen, die een amalgaampool van 14.3 gew. proc. kadmium bevatten en voor welke reeds 20 jaren geleden door een van ons beiden[2]) werd aangetoond, dat zij beneden ± 23° *metastabiel* zijn. Het is dan ook juist het gedrag der laatstgenoemde elementen geweest, dat aanleiding heeft gegeven tot een uitvoerig onderzoek van het elektromotorisch gedrag der kadmiumamalgamen van verschillende

[1]) Zie voor de elektrische metingen, de bereiding der materialen enz. Dissertatie W. D. Helderman, Utrecht 1915.

[2]) Deze Verslagen, Vergadering van 30 Juni 1900.
Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 621 (1900).

TABEL 1.

Temperatuur 25°.0 C. Amalgaam 12.5 gew. %.

Datum	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sept. 10	1.01812	1.01812	1.01810	1.01810	1.01810	1.01812	1.01809	1.01809	1.01809	1.01809	1.01810	1.01810
„ 11	1.01810	1.01810	1.01810	1.01812	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810
„ 12	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01811	1.01808
„ 14	1.01808	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01815
„ 15	1.01810	1.01812	1.01812	1.01810	1.01812	1.01810	1.01210	1.01810	1.01810	1.01810	1.01814	1.01810
„ 16	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01808	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01812	1.01812
„ 17	1.01812	1.01812	1.01810	1.01810	1.01812	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01812	1.01812	1.01810
„ 18	1.01812	1.01812	1.01812	1.01810	1.01812	1.01810	1.01810	1.01810	1.01808	1.01808	1.01810	1.01808
„ 19	1.01811	1.01811	1.01811	1.01811	1.01810	1.01811	1.01811	1.01811	1.01811	1.01810	1.01811	1.01810
„ 21	1.01808	1.01808	1.01808	1.01808	1.01810	1.01808	1.01808	1.01808	1.01808	1.01810	1.01810	1.01812

TABEL 2.

Temperatuur 20°.0 C. Amalgaam 12.5 gew. %.

Datum	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sept. 24	—	—	1.01838	1.01838	1.01838	1.01838	1.01838	1.01838	1.01838	1.01838	1.01860	1.01882
„ 26	—	—	1.01833	1.01833	1.01834	1.01833	1.01833	1.01833	1.01834	1.01834	1.01877	1.01882
„ 28	—	—	1.01833	1.01831	1.01831	1.01831	1.01831	1.01831	1.01833	1.01831	1.01862	1.01881
„ 29	—	—	1.01831	1.01831	1.01833	1.01831	1.01831	1.01831	1.01831	1.01831	1.01861	1.01886
„ 30	—	—	1.01835	1.01833	1.01833	1.01833	1.01831	1.01833	1.01831	1.01833	1.01859	1.01886
Okt. 1	—	—	1.01835	1.01838	1.01838	1.01838	1.01838	1.01838	1.01838	1.01838	1.01860	1.01892

TABEL 3.

Temperatuur 15°.0 C. Amalgaam 12.5 gew. %.

Datum	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Okt. 21	—	—	1.01853	1.01853	1.01853	1.01851	1.01851	1.01851	1.01851	1.01851	1.02007	1.02041
„ 22	—	—	1.01847	1.01846	1.01846	1.01846	1.01846	1.01846	1.01846	1.01844	1.02003	1.02027
„ 23	—	—	1.01847	1.01847	1.01849	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01848	1.02041	1.02063
„ 24	—	—	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01845	1.01847	1.01847	1.01847	1.02003	1.02035
„ 26	—	—	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01846	1.01847	1.01847	1.01997	1.02031
„ 27	—	—	1.01845	1.01845	1.01845	1.01845	0.01845	1.01845	1.01845	1.01845	1.02026	1.02053
„ 28	—	—	1.01845	1.01845	1.01845	1.01845	1.01845	1.01845	1.01845	1.01845	1.02023	1.02042

TABEL 4.

Temperatuur 0°.0 C. Amalgaam 12.5 gew. %.

Datum	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nov. 5	—	—	1.01870	1.01870	1.01870	1.01870	1.01868	1.01868	1.01868	1.01868	1.02438	1.02477
„ 6	—	—	1.01870	1.01868	1.01872	1.01870	1.01868	1.01868	1.01868	1.01868	1.02419	1.02421
„ 7	—	—	1.01864	1.01864	1.01864	1.01862	1.01862	1.01864	1.01862	1.01861	1.02407	1.02447
„ 9	—	—	1.01870	1.01870	1.01868	1.01870	1.01870	1.01868	1.01868	1.01870	1.02411	1.02447
„ 10	—	—	1.01873	1.01873	1.01871	1.01873	1.01875	1.01875	1.01871	1.01871	1.02420	1.02457
„ 11	—	—	1.01869	1.01871	1.01871	1.01871	1.01871	1.01869	1.01869	1.01869	1.02425	1.02463
Nov. 12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.01812	1.01810
											25°.0 C.	

samenstelling.[1]). Niettegenstaande dit onderzoek zoowel als verschillende andere, die er zich onmiddellijk bij aansluiten[2]), ter kennis is gekomen van hen, die tot de keuze van het internationale WESTON-element hebben medegewerkt, hebben dezen de konsequenties dier onderzoekingen bij hunne keuze niet voldoende in het oog gehouden en dit moet dan ook als de oorzaak worden beschouwd, dat eene galvanische kombinatie als *standaard* wordt aanbevolen, die, gelijk zooeven reeds experimenteel is gebleken, bij de temperaturen, bij welke zij meestal wordt gebruikt, zich in *metastabielen* toestand bevindt, eventueel *spontaan* gaat stabiliseeren, hetgeen van een belangrijke (spontane) verandering van haar E. K. wordt begeleid.

4. Wij zullen zoo aanstonds gelegenheid vinden aan te toonen, dat hier inderdaad, zooals bij de WESTON-elementen met 14.3 gew. proc. amalgaam, *elementen, welke thans algemeen als standaarden zijn afgekeurd*, van een metastabielen toestand moet worden gesproken. Dat deze laatste metastabiel zijn beneden 23° C. moge hier nog eens nadrukkelijk worden uitgesproken, daar de meening schijnt te hebben post gevat, dat de konklusie, door COHEN twintig jaar geleden uit zijne onderzoekingen getrokken, door hem zou zijn teruggetrokken in verband met eene door W. BÖTTGER te Leipzig gemaakte opmerking.[3])

Ten einde elk misverstand dienaangaande uit den weg te ruimen, worde, ook in verband met hetgeen volgt, de toenmaals behandelde vraag, hier uitvoeriger toegelicht.

COHEN had vastgesteld, dat er bij het vervaardigen van cellen, die volgens het schema:

Cd	verdunde kadmiumsulfaatoplossing van willekeurige koncentratie	Cd-amalgaam 14.3 gew. %

waren samengesteld, onder schijnbaar geheel dezelfde omstandigheden twee soorten elementen kunnen ontstaan. Twee exemplaren van de eerste soort (I en III) vertoonden bij 0° C. eene E.K. 0.0558 Volt, terwijl een exemplaar (II) van de tweede soort bij die temperatuur eene E. K. 0.0509 Volt bezat. Verwarmde men beide soorten, dan namen zij van 23° C. af alle dezelfde E.K. aan, welker waarde

[1]) H. C. BIJL, Zeitschr. f. physik Chemie **41**, 641 (1902).
F. E. SMITH, National physical Laboratory, Collected Researches **6**, 137 (1910).
C. H. WIND, Deze Verslagen, Vergadering 23 Febr. 1901, blz 565.

[2]) ERNST COHEN en H. R. KRUYT, Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 359 (1909); **72**, 38, 84 (1910).

[3]) Deze Verslagen, Vergadering 27 Okt. 1900, blz. 365.
Proceedings of the meeting of Saturday November 24, 1900, blz. 380.

b.v. bij 25° C. 0.0499 Volt bedroeg. Fig. 1 geeft eene graphische voorstelling van de E. K. als funktie van de temperatuur. Verder werd vastgesteld, dat het amalgaam van 14,3 gew. °/₀ in een dilatometer bij 0° C. op den duur eene kontraktie vertoont, bij die tem-

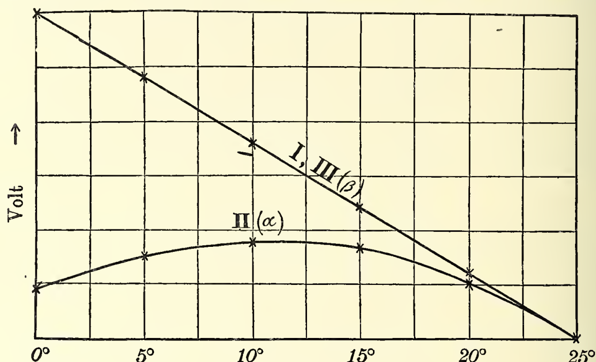


Fig. 1.

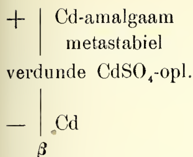
peratuur dus niet aanstonds in evenwicht was. Uit dit geheel van waarnemingen werd besloten, dat het amalgaam van 14.3 gew. °/₀, dat zich in de cellen I en III bevond, beneden 23° in een metastabiele modifikatie aanwezig was.

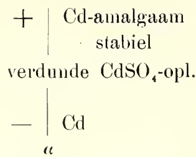
Men lette er echter op, dat in een noot in de bedoelde verhandeling [1]) deze opmerking werd gemaakt: „de benaming „modifikatie" is hier slechts een voorloopige. Een nader onderzoek zal moeten leeren, welke omzettingen in het amalgaam plaats vinden". De hier bedoelde studie is later door H. C. Bijl [2]) onder leiding van Bakhuis Roozeboom en Ernst Cohen uitgevoerd, maar aleer de bedoelde publikatie was verschenen, merkte W. Böttger in een schrijven aan Cohen op [3]), dat de voorstelling, als zoude het amalgaam der elementen I en III het metastabiele zijn, onjuist is. Böttger's bewijsvoering was deze: schakelt men twee elementen β (I of III) en α (II) tegen elkaar (zie nevenstaand schema) en neemt men aan, dat de E.K. van de cel met het metastabiele amalgaam (β) grooter is dan die met het stabiele (α) bij zekere temperatuur beneden 23° C., dan zal, aangezien

[1]) Deze Verslagen, Vergadering 30 Juni 1900, blz. 137.
Proceedings of the meeting of Saturday June 30, blz. 217.

[2]) Zeitschr. f. physik Chemie 41, 641 (1902).

[3]) Deze Verslagen, Vergadering van 27 Okt. 1900, blz. 363.
Proceedings of the meeting of Saturday Nov. 24, 1900, blz. 380.





in beide elementen elk op zichzelf de amalgaamelektrode de positieve pool vormt, bij stroomdoorgang kadmium worden afgezet op de Cd-pool in *α*. *Stabiel* amalgaam zou dan in *α* in oplossing gaan, terwijl in *β* metallisch kadmium in oplossing zou treden onder vorming van *metastabiel* amalgaam. Het resultaat zou dus zijn, dat (beneden 23° C.) ten gevolge van het elektrisch proces *metastabiel* amalgaam ten koste van het stabiele zou worden gevormd en dit is, volgens bekende principes, onmogelijk. Tegenover dit resultaat staat nu echter dat, hetwelk langs dilatometrischen weg werd verkregen, en dat bewijst, dat het amalgaam in de cellen I en III (*β*), hetwelk volgens het zooeven gezegde *stabiel* zou moeten zijn, bij 0° C. niet in evenwicht is.

Naar aanleiding van die tegenspraak werd dan ook door Cohen opgemerkt: ,,ik kan op dit oogenblik deze schijnbaar tegenstrijdige resultaten niet met elkaar in overeenstemming brengen, maar ik hoop, dat de onderzoekingen van Bijl nopens het gedrag der kadmium-amalgamen hier licht zullen ontsteken."

De bovengenoemde tegenspraak wordt nog versterkt door een tweede opmerking van Dr. Böttger: Indien cel II (*α*) metastabiel amalgaam als positieve pool bevat, zou een Weston-element, gekonstrueerd met dit amalgaam als negatieve elektrode (cel II^{α}) bij bepaalde temperatuur beneden 23° C. een E.K. moeten bezitten, die *kleiner* is dan die van Weston-elementen, gekonstrueerd met het stabiele amalgaam der cellen I en III (*β*), cellen I^{α} en III^{α}. Dit nu is geenszins het geval, want bij 0° C. vond men:

E.K. van $II^{\alpha} = 1.0231$ Volt
,, ,, I^{α} en $III^{\alpha} = 1.0197$ Volt.

Naar aanleiding van dit alles besloot Cohen zijne mededeeling dan ook met de woorden: ,,Op grond dezer tegenstrijdigheden stel ik verdere konklusies nopens de bruikbaarheid van het Weston-element tot later uit."

Blijkbaar heeft men [1]) uit deze zinsnede afgeleid, dat de uitspraak nopens de metastabiliteit van het Weston-element (met 14.3 gew. °/₀

[1]) Zie W. Jaeger, Zentralblatt für Akkumulatoren- und Elementenkunde no. 1/2, 1901. Citaat volgens overdruk.

amalgaam) en zijne onbruikbaarheid als standaard van elektromotorische kracht werd teruggetrokken, hetgeen geenszins het geval kon zijn, daar de onderzoekingen over het gedrag der kadmiumamalgamen toen nog niet waren afgesloten. Wij zullen dan ook aanstonds zien, dat deze tot resultaat leveren, dat de opvatting van BÖTTGER op een destijds zeer begrijpelijk misverstand berust, dat eerst door het bedoelde onderzoek over de amalgamen kon worden opgehelderd.

5. De resultaten van het onderzoek van BIJL, van welke F. E. SMITH [1]) (National physical Laboratory, Teddington) in het jaar 1910 getuigde: *the research of* BIJL *was especially complete, and its value appears to have been overlooked in much of the recent work on the standard cell*" [2]) laten zich, voor zoover het de amalgamen betreft, die hier van belang zijn, het gemakkelijkst beschrijven aan de hand van Fig. 2, de smeltfiguur van amalgamen, die 0 tot 25 gew. proc. kadmium bevatten.

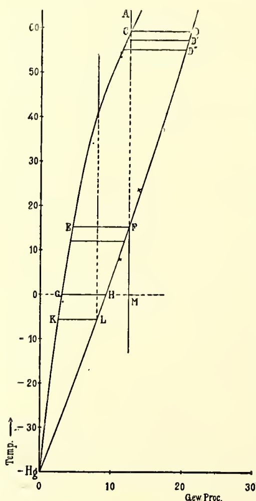


Fig. 2.

De figuur leert, dat, indien men b.v. een homogeen vloeibaar amalgaam van 12.5 gew. °/₀, welks samenstelling bij 65° door het punt A wordt voorgesteld, afkoelt, dit amalgaam zich bij 60° in een heterogeen systeem (vloeibaar-vast) begint te splitsen, welks samenstelling door de punten C en D wordt weergegeven. Koelt men verder af, dan zou, *indien het intreden van het inwendig evenwicht in het vaste gedeelte van het amalgaam niet aan vertraging onderhevig ware,* bij de temperatuur, welke met F korrespondeert (ongeveer 12° C.), het laatste spoor vloeibaar amalgaam van de samenstelling, door E aangegeven, verdwijnen en het vaste, daarmede in evenwicht zijnde gedeelte, geheel de samenstelling hebben, die door F wordt voorgesteld.

Zetten wij het afkoelen voort beneden de temperatuur, die met F overeenkomt, dan betreden wij het gebied der homogene, vaste amalgamen.

---

[1]) National physical Laboratory, Collected Researches 6, 137 (1910).

[2]) Kursiveering van ons. C. en M.

Een WESTON-element met 12.5 gew. °/₀ amalgaam bevat dus slechts tusschen de temperaturen, korrespondeerende met C en F (60°—12°) een bij die temperaturen stabiel, tweephasen-amalgaam en *heeft dus slechts in dit temperatuurinterval eene E. K., die als funktie van de temperatuur een volkomen gedefinieerde waarde bezit.*

Voor amalgamen van andere totaalsamenstelling zijn de genoemde temperatuurgrenzen andere, gelijk uit figuur 2 blijkt en tevens uit Fig. 3, in welke voor verschillende temperaturen de *E. K.* van WESTON-cellen is voorgesteld als funktie van het percentgehalte aan kadmium van de in die cellen aanwezige amalgamen. Wij geven hier eenige dier temperatuurgrenzen, gelijk zij, in overeenstemming met BIJL's resultaten, door F. E. SMITH uit zijne onderzoekingen zijn afgeleid [1]).

TABEL 5.

	Temperatuurgrenzen.	
gew. °/₀ Cd in het amalgaam.	Laagste temp.	Hoogste temp.
3	lager dan 0° C.	3°.4 C.
4	„	12.7
5	„	21.1
6	„	27.7
7	„	34.6
8	„	41.0
9	„	46.0
10	„	51.0
11	circa 0°	56.0
12	8.7	60.0
12.5	12.1	boven 60
13	16.1	„ 60
14	24.0	„ 60
15	32.5	„ 60

Voor eenen standaard, die tusschen bepaalde temperaturen als zoodanig zal worden gebruikt, heeft men dus een amalgaam van dusdanige samenstelling te kiezen, dat het binnen dit temperatuurinterval steeds een *stabiel tweephasen*-systeem blijft. Daar het 12.5

[1]) National physical Laboratory, Collected Researches **6**, 137 (1910).

gew. °/₀ amalgaam reeds van 12°.1 C. af niet meer aan dien eisch voldoet, indien het inwendig evenwicht de temperatuur volgt, zal bij

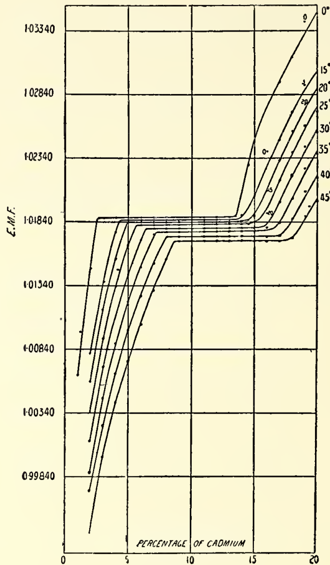


Fig. 3.

het gebruik van het „Internationale Weston-element" tusschen 0 en 40° steeds de mogelijkheid bestaan, dat het een tweephasen-systeem *niet* bevat en tengevolge daarvan *spontaan* eene te hooge *E. K.* aanneemt. De metingen, in § 3 beschreven, zoomede die, door F. E. Smith vermeld, bewijzen dan ook ten duidelijkste, dat dit geval zich in de praktijk voordoet.

6. Stelt men de vraag, waarom men, ondanks de bekendheid van bovengenoemde feiten, die niet slechts door Bijl, Cohen en Kruyt e.a. maar ook door F. E. Smith nadrukkelijk op den voorgrond zijn gebracht, toch een 12.5 gew. °/₀ amalgaam voor het „Internationale Weston-element" heeft aanbevolen, dan ligt het voor de hand, de oorzaak te zoeken in het feit, dat deze soort elementen door de Rijkslaboratoria van verschillende landen het uitvoerigst op hunne E.K. zijn onderzocht, doordien men aldaar steeds de opvatting heeft gehuldigd, met elementen te doen te hebben, die bij alle praktisch

voorkomende temperaturen *stabiele* systemen vormen. Die opvatting *scheen* juist te zijn, doordien de vertragingsverschijnsels bij de stabilisatie van het 12.5 gew. proc. amalgaam bij lagere temperaturen (temperaturen beneden die, welke met F korrespondeert) zóó hardnekkig kunnen zijn, dat de elementen een *twee*-phasen amalgaam bleven bevatten. Dit is echter *metastabiel*, daar het in een *een*-phasensysteem had behooren over te gaan.

De E.K. dier elementen moet in dit geval gelijk zijn aan die van elementen, die een bij die temperatuur *stabiel* tweephasen-systeem bevatten, bv. tot temperaturen beneden 0° C. een 8 gew. $^0/_0$ amalgaam.

7. Dat het amalgaam van 12.5 gew. $^0/_0$ ook beneden de temperaturen, waar het stabiel is, zich elektromotorisch op dezelfde wijze gedraagt, als bv. een 8 gew. $^0/_0$ amalgaam, is zeer waarschijnlijk; het is een gevolg van het uitblijven van het inwendig evenwicht, gelijk wij aan de hand van fig. 2 zullen aantoonen.

Een 12.5 gew. $^0/_0$ homogeen-vloeibaar amalgaam wordt bij afkoelen heterogeen bij C; daar wordt de samenstelling van het vloeibare gedeelte aangegeven door C, die van het daarmede in evenwicht zijnde vaste door D. De heterogeniteit maakt plaats voor homogeniteit bij F, *indien in de vaste phase het inwendig evenwicht steeds de temperatuur volgt.* Bij F betreden wij het homogeen vaste gebied: van F af zou dan een eenphasen-amalgaam optreden. In de lijn, die de E.K. als funktie van de temperatuur voorstelt, zou men dan bij de temperatuur, die met F korrespondeert, een knik vinden.

In werkelijkheid verloopt het proces ten gevolge der vertraging in het bereiken der inwendige evenwichtstoestanden (resp. van het geheel uitblijven daarvan) anders. De eerste hoeveelheid vast amalgaam, welks samenstelling door D wordt aangegeven, zal bij verder afkoelen worden omhuld door amalgaam, welks koncentratie door D' wordt voorgesteld, later door een van de samenstelling D'', terwijl de amalgamen D en D' slechts weinig of niet van samenstelling veranderen. Is men bij de temperatuur, die met EF korrespondeert, gekomen, waar de totaalkoncentratie F is, dan is er nog een ruime hoeveelheid vloeibaar amalgaam van de samenstelling E aanwezig, een hoeveelheid, die oneindig klein zou zijn, indien het inwendig evenwicht bij elke temperatuur onmiddellijk werd bereikt. Verder is er nog aanwezig een zeer geringe hoeveelheid van het vaste amalgaam van de samenstelling F (bv. de laatst afgescheiden hoeveelheid), dat de reeks vaste amalgamen, welker samenstelling met punten, tusschen D en F gelegen, korrespondeert, omhult.

Nu wordt de E.K. van het aanwezige amalgaam bepaald door

het vloeibare deel van de samenstelling E en eventueel door het vaste van de koncentratie F, maar daar dit laatste met het eerste in evenwicht is, is ook de elektrische potentiaal van het vloeibare en vaste deel dezelfde.

Daar de hoeveelheid vloeibaar amalgaam (E) niet oneindig klein is, zal verdere temperatuurdaling achtereenvolgens aanleiding geven tot het optreden der amalgamen (G—H), (K—L) enz. in het algemeen van dezelfde amalgamen, die *stabiel* uit het 8 gew. °/₀ bij die lage temperaturen zouden ontstaan. Bij deze temperaturen is dan ook de E.K. van het aanwezige 12.5 gew. °/₀ amalgaam gelijk aan die van het 8 gew. °/₀.

In overeenstemming hiermede hebben de onderzoekingen van F. E. SMITH[1]) en die van ERNST COHEN en HELDERMAN (gelijk de Tabellen 6, 7, 8 en 9 in verband met de Tabellen 1, 2, 3 en 4 doen zien) als resultaat geleverd, dat tusschen 0 en 25° C. de E.K. van WESTON-elementen met 12.5 gew. °/₀ amalgaam *geheel dezelfde* is, *behalve in die gevallen, waarin stabilisatie intreedt*, als die, van elementen, welke 8 gew. °/₀ amalgaam bevatten. Dit zal het geval blijven tot de temperatuur, bij welke het 8 gew. °/₀ amalgaam vloeibaar homogeen wordt, d.i. tot 41° C.

8. Daar dit laatste tusschen 41° en eenige graden onder 0° C. steeds stabiel is, het 12.5 gew. °/₀ echter beneden 12° C. *metastabiel* wordt, verdient het gebruik van het 8 gew. °/₀ natuurlijk de voorkeur, wil men zich niet blootstellen aan het gevaar, dat het 12.5 gew. °/₀ amalgaam beneden die temperatuur *spontaan* begint te stabiliseeren, hetgeen met een belangrijke verandering der E.K. van het element gepaard gaat. [1])

9. Dat men tot dusverre op de portée der onderzoekingen over de kadmiumamalgamen niet voldoende heeft gelet, blijkt wel uit het feit, dat in het Rapport over de werkzaamheden der Physikalisch-Technische Reichsanstalt[2]) van het jaar 1910 nog deze passage voorkomt: „Es ist sogar nach neueren Beobachtungen von COHEN und SMITH nicht ausgeschlossen, dass in Temperaturen unter 10° bis 12° C. das 12.5 prozentige Kadmiumamalgam „*geringe*"[3]) Störungen zeigen kann."

Dat men hier niet van *geringe* storingen kan spreken, daar zij

---

[1]) National physical Laboratory, Collected Researches **6**, 137 (1910). Tabel 3 op pag. 147.

[2]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **31**, 148 (1911).

[3]) Kursiveering van ons. C. en M.

TABEL 6.

Temperatuur 25°.0 C. Amalgaam 8 gew. %.

Datum	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Sept. 10	1.01810	1.01812	1.01812	1.01812	1.01812	1.01812	1.01812	1.01812	1.01810	1.01810	1.01812	1.01812
„ 11	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01807	1.01810	1.01810	1.01810
„ 12	1.01810	1.01810	1.01808	1.01808	1.01808	1.01810	1.01808	1.01810	1.01810	1.01810	1.01808	1.01808
„ 14	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01812	1.01810	1.01809	1.01810	1.01810	1.01812	1.01810	1.01810
„ 15	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01812	1.01810	1.01810	1.01810	1.01808	1.01810	1.01810	1.01810
„ 16	1.01812	1.01810	1.01810	1.01810	1.01812	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810
„ 17	1.01814	1.01806	1.01810	1.01810	1.01810	1.01808	1.01808	1.01808	1.01806	1.01808	1.01808	1.01808
„ 18	1.01810	1.01806	1.01806	1.01808	1.01808	1.01810	1.01810	1.01812	1.01810	1.01812	1.01812	1.01812
„ 19	1.01811	1.01808	1.01808	1.01808	1.01810	1.01808	1.01808	1.01810	1.01808	1.01808	1.01808	1.11808
„ 21	1.01810	1.01810	1.01812	1.01812	1.01814	1.01812	1.01812	1.01810	1.01810	1.01810	1.01812	1.01812

TABEL 7.

Temperatuur 20°.0 C. Amalgaam 8 gew. %.

Datum	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Sept. 24	1.01842	1.01838	1.01834	1.01834	1.01839	1.01831	1.01838	1.01838	1.01838	1.01842	1.01838	1.01838
„ 26	1.01851	1.01833	1.01833	1.01833	1.01834	1.01834	1.01834	1.01834	1.01834	1.01836	1.01834	1.01834
„ 28	1.01849	1.01831	1.01831	1.01834	1.01834	1.01831	1.01831	1.01834	1.01831	1.01831	1.01831	1.01831
„ 29	1.01835	1.01833	1.01833	1.01835	1.01835	1.01835	1.01835	1.01835	1.01833	1.01835	1.01833	1.01833
„ 30	1.01837	1.01831	1.01831	1.01833	1.01833	1.01833	1.01833	1.01833	1.01833	1.01833	1.01833	1.01833
Okt. 1	1.01838	1.01829	1.01831	1.01831	1.01831	1.01831	1.01831	1.01831	1.01831	1.01833	1.01831	1.01833

TABEL 8.

Temperatuur 15°.0 C. Amalgaam 8 gew. %.

Datum	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Okt. 21	1.01853	1.01851	1 01853	1.01853	1.01851	1.01851	1.01853	1.01853	1.01851	1.01853	1.01853	1.01851
„ 22	1.01847	1.01847	1.01847	1.01846	1.01846	1.01846	1.01847	1.01844	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847
„ 23	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01845	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01845	1.01847	1.01847
„ 24	1.01847	1.01847	1.01846	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847
„ 26	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01846	1.01846	1.01846	1.01847	1.01847
„ 27	1.01845	1.01845	1.01845	1.01843	1.01845	1.01843	1.01845	1.01845	1.01843	1.01845	1.01845	1.01845
„ 28	1.01847	1.01845	1.01845	1.01845	1.01845	1.01845	1.01845	1.01845	1.01847	1.01845	1.01845	1.01845

TABEL 9.

Temperatuur 0°.0 C. Amalgaam 8 gew. %.

Datum	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Nov. 5	—	1.01870	1.01868	1.01870	1.01870	1.01870	1.01870	1.01870	1.01870	1.01870	1.01868	1.01868
„ 6	—	1.01868	1.01865	1.01870	1.01870	1.01868	1.01868	1.01868	1.01868	1.01872	1.01870	1.01870
„ 7	—	1.01864	1.01864	1.01864	1.01864	1.01862	1.01864	1.01862	1.01864	1.01862	1.01864	1.01864
„ 9	—	1.01870	1.01870	1.01868	1.01868	1.01870	1.01868	1.01868	1.01870	1.01870	1.01870	1.01870
„ 10	—	1.01873	1.01871	1.01871	1.01871	1.01871	1.01871	1.01871	1.01871	1.01871	1.01871	1.01871
„ 11	—	1.01869	1.01869	1.01869	1.01869	1.01869	1.01871	1.01871	1.01871	1.01869	1.01871	1.01871

ettelijke millivolts kunnen bedragen, terwijl de grens der reproduceerbaarheid van deze standaarden op minder dan 0.1 *millivolt* wordt gesteld, ligt voor de hand.

10. Nadrukkelijk worde er hier nogmaals op gewezen, dat men aan de verifikatie van Weston-elementen met 12.5 gew. °/₀ amalgaam, zooals zij b.v. door de verschillende Rijkslaboratoria wordt uitgevoerd, beteekenis niet kan hechten. Zij levert, zoolang het elementen met dit amalgaam betreft, niet den waarborg, dat elementen, op een gegeven tijdstip goedgekeurd, ook op elk willekeurig tijdstip daarna de E.K. bij bepaalde temperatuur bezitten, die zij bij die temperatuur zouden moeten hebben.

Immers, zijn die cellen na verifikatie gedurende eenigen tijd aan zichzelf overgelaten geweest en is daarbij, gelijk onder normale omstandigheden licht kan gebeuren, hare temperatuur beneden 12° C. gedaald, dan bestaat de mogelijkheid, *en de praktijk leert, dat het feit zich voordoet,* dat er geheele of gedeeltelijke stabilisatie van het amalgaam is ingetreden en daarmee belangrijke veranderingen in de E.K. der cel.

Zelfs indien men daarna zulk een element gebruikt *bij temperaturen boven* 12° *C. kan die afwijking nog gedurende zekeren tijd blijven bestaan.* Hoe groot zij is, en hoe lang zij blijft voortduren, zal afhangen van de (geheel onbekende) thermische voorgeschiedenis van het element benevens van zijne temperatuur op het oogenblik van gebruik.

11. Men bedenke verder, dat het nut van een scherp gedefinieerden standaard ook daarin bestaat, dat hij te allen tijde door een ieder kan worden gereproduceerd. Ook zonder kontrole door een der Rijkslaboratoria, die trouwens, gelijk boven is uiteengezet, beteekenis niet heeft, moet men de volkomen zekerheid hebben, dat een Weston-normaalelement, volgens bepaalde voorschriften gemaakt, te allen tijde de E.K. bezit, die het bij de temperatuur bij welke het zich bevindt, behoort te bezitten. Zulks klemt te meer, daar degene, die zulk een element samenstelt, het als *standaard* gebruikt en afwijkingen in de E.K. niet aanstonds door hem kunnen worden ontdekt, zoodat alle metingen, met zulk een „standaard" uitgevoerd, foutief zijn. Nu hangt het echter bij gebruik van een 12.5 gew. °/₀ amalgaam, zoowel volgens het onderzoek van Bijl als volgens dat van F. E. Smith, geheel van de wijze van afkoelen van het amalgaam na het bereiden daarvan af, of het ontstane systeem bij temperaturen beneden 12° C. stabiel of metastabiel is. Is het amalgaam na het

samensmelten der ingrediënten *snel* afgekoeld, dan ontstaat, gelijk theoretisch was te voorspellen, een element met *hoogere* E.K. dan wanneer het afkoelen zeer langzaam had plaats gehad. Wij wijzen er nog op, dat de termen „snel" en „langzaam" afkoelen vaag zijn, waaruit te meer blijkt, hoe weinig men dit proces volkomen beheerscht.

12. Al deze moeilijkheden worden ondervangen, indien men gebruik maakt van een 8 gew. °/₀ amalgaam, gelijk reeds door Ernst Cohen en Kruyt is voorgesteld. Zij hebben tevens bewezen[1]), dat men (met het oog op de vloeibaarheid van dit amalgaam) bij geschikte keuze van den vorm van het element, dit op groote afstanden kan transporteeren, zonder dat eenige storing intreedt.

13. Wij moeten thans nogmaals terugkeeren tot de smeltfiguur, door Bijl vastgelegd en door F. E. Smith's onderzoek bevestigd. Zij geeft ons eene oplossing voor de (schijnbare) tegenstrijdigheden, door Böttger's uiteenzetting (zie § 4) ontstaan, welke thans, nu het elektromotorisch gedrag der kadmiumamalgamen bekend is geworden, den juisten stand van zaken niet blijkt weer te geven. Een metastabiel amalgaam kan nl. wel elektrisch positief zijn t. o. v. een stabiel onder verplaatsing van kadmium uit het laatste naar het eerste, indien nl. door dit transport het metastabiele zich stabiliseert.

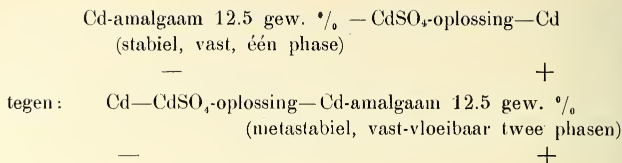
Böttger heeft het proces echter zóó opgevat, alsof het hier gaat om twee modifikaties van een bepaald metaal (kadmium), waarbij dan de metastabiele modifikatie als positieve pool ten koste der stabiele zou aangroeien, hetgeen natuurlijk onmogelijk is.

14. Het volgende moge ter toelichting dienen:

Wij gaan uit van een amalgaam van 12.5 gew. °/₀, welks toestand bij 0° C. door het punt M (Fig. 2) worde voorgesteld. Wij hebben hier dus een *stabiel*, vast éénphasen-systeem. Wij brengen dit in een kadmiumsulfaatoplossing van willekeurige koncentratie, waarin wij tevens een kadmiumpool dompelen. De aldus ontstane cel schakelen wij bij 0° C. tegen eene tweede, samengesteld volgens het schema: *metastabiel* 12.5 gew. °/₀ amalgaam (dit is een vast-vloeibaar tweephasen-systeem, welks samenstelling door de punten $G + H (\rightarrow D)$ in Fig. 2 wordt voorgesteld), kadmiumsulfaatoplossing als in de eerste cel, kadmiumpool. De geheele kombinatie is dan deze:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 38 (1910).
Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 720 (1910).



Het symbool $G + H (\rightarrow D)$ beteekent, dat de vaste phase, tengevolge der bij het vormen van het amalgaam $G + H$ plaats gehad hebbende vertraging in het bereiken van het inwendig evenwicht, kan bestaan uit een kontinue reeks van amalgamen, welker samenstelling kan worden aangegeven door punten, die tusschen H en D liggen.

In de aldus gevormde galvanische kombinatie is het amalgaam $G + H (\rightarrow D)$ positief ten opzichte van het amalgaam M. Dit volgt uit het feit, dat WESTON-elementen met 12.5 gew. °/₀ amalgaam, die bezig zijn te stabiliseeren (zie § 3, Tabellen 1, 2, 3 en 4) een amalgaampool bezitten, welke ten opzichte van de kwikpool sterker *negatief* is dan cellen, die c. p. een metastabiel, twee-phasenamalgaam bevatten. (In de tabellen is de absolute waarde der E. K. grooter voor de stabiliseerende elementen; de kwikpool is de positieve). M. a. w. daar, waar het amalgaam M zich bevindt, gaat *Cd* van dit amalgaam naar de kadmiumpool; het amalgaam wordt dus armer aan kadmium en zijn samenstelling beweegt zich in Fig. 2 in de richting van het punt H.

Aan den anderen kant der cel gaat *Cd* van de kadmiumpool naar het metastabiele, tweephasen-amalgaam, zoodat de phase, welker samenstelling door H wordt voorgesteld, toeneemt ten koste van die, welker koncentratie door G wordt aangegeven. Dit gaat voort, totdat het amalgaam G is verdwenen, en dat van de samenstelling H daarna nog verder van koncentratie verandert in de richting van M.

Is eindelijk de stabilisatie totaal ingetreden, dan hebben beide helften van onze galvanische kombinatie gelijke amalgaampolen gekregen, beide vormen dan een éénphasen-systeem, welks samenstelling tusschen H en M ligt, als er nl. een voldoende hoeveelheid amalgaam in de helft is aanwezig geweest, die het stabiele eenphasen-systeem bevatte.

15. Wij willen ten slotte nog eenige woorden wijden aan de temperatuurformule, die door de „Conference" (zie § 1) voor het „Internationale WESTON-element" is voorgesteld en die tusschen 0° en 40° C. geldig zou zijn. Feitelijk gelden de volgende beschou-

wingen ook voor de formule, die de Physikalisch-Technische Reichsanstalt heeft gegeven; die formule zal echter, ofschoon ze praktisch dezelfde waarde geeft als de bovengenoemde, in de toekomst niet meer worden gebruikt.

Daar uit hetgeen voorafgaat, wederom is gebleken, dat het 12.5 gew. $^0/_0$ kadmiumamalgaam beneden 12° C. in *stabielen* toestand een éénphasen-systeem zou moeten zijn, zou een temperatuurformule, die tusschen 0° en 40° C. de E. K. van het *stabiele* „Internationale WESTON-element" als funktie van de temperatuur zou beschrijven, moeten worden voorgesteld door twee kontinue krommen, met een knik aan elkaar sluitende bij de temperatuur, bij welke het tweephasen-systeem, indien vertraging *niet* intreedt, in het éénphasensysteem overgaat [1]). Een enkele kontinue kromme, zooals die door het internationale komité is voorgesteld, kan dus niet de temperatuurformule van het steeds stabiele „Internationale WESTON-element" tusschen 0° en 40° C. zijn. Bij *benadering* zou zulks het geval kunnen wezen, indien de bedoelde knik weinig uitgesproken ware. Dit is nu echter geenszins het geval, want zoowel de metingen van BIJL als die van ERNST COHEN en HELDERMAN (zie §§ 3 en 7) en die van F. E. SMITH [2]) bewijzen, dat het verschil tusschen de E. K. bij 0° C. van stabiele en metastabiele WESTON-cellen met 12.5 gew. $^0/_0$ amalgaam ettelijke millivolts bedraagt.

Daar nu de onderzoekingen van JAEGER en WACHSMUTH zoowel als die van WOLFF hebben geleerd, dat de E. K. van het „Internationale WESTON-element" zeer goed door de temperatuurformule wordt weergegeven, die het Internationaal Komité voorstelt, volgt hieruit, *dat zoowel door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt, als door het Bureau of Standards inderdaad* WESTON-*elementen zijn onderzocht, die tusschen* 0° *en* 12° *C. metastabiel zijn gebleven.* Dit blijkt te meer, daar de voor die elementen in dit temperatuurinterval gevonden E. K. volkomen overeenkomt met die van *stabiel* 8 gew. $^0/_0$ amalgaam bevattende cellen, zooals die door ERNST COHEN en HELDERMAN zijn onderzocht (verg. de Tabellen 1, 2, 3, 4, en 6, 7, 8, 9 op blz. 1066–8 en 1077–9). M.a.w. de kromme, die volgens het Internationale Komité tusschen 0° en 40° C. de E. K. van het „Internationale WESTON-element" (met 12.5 gew. $^0/_0$ amalgaam) voorstelt, heeft beneden 12° C. betrekking op *metastabiele*, daarboven op *stabiele* elementen.

---

[1]) ERNST COHEN en H. R. KRUYT, Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 84 (1910).

[2]) National physical Laboratory, Collected Researches 6, 137 (1910). Speciaal Tabel VI op pag. 153.

SAMENVATTING.

1. Het „Internationale WESTON-element" met 12.5 gew. $^0/_0$ kadmiumamalgaam, voorgesteld door de „International Conference on electrical Units and Standards" (Washington 1908) en sinds 1911 in gebruik genomen, voldoet niet aan éen enkelen der eischen, die aan een standaard voor elektromotorische kracht behoort te worden gesteld.

2. Dit is het gevolg van het feit, dat men bij zijne samenstelling niet voldoende heeft gelet op de resultaten der onderzoekingen van ERNST COHEN, BIJL en F. E. SMITH (National physical Laboratory).

3. Het „Internationale WESTON-element" is beneden 12° C. een metastabiel systeem, dat zich spontaan kan stabiliseeren en daarmede eene sterke verandering in zijne E. K. kan ondergaan. (6 millivolt bij 0° C.).

4. Het is derhalve onbruikbaar als standaard voor elektromotorische kracht.

5. De temperatuurformule, geldende tusschen 0° en 40° C., door de „International Conference" gegeven voor het „Internationale WESTON-element" heeft betrekking op elementen, die tot 12° C. *metastabiel* zijn, daarboven *stabiel.*

6. Het „Internationale WESTON-element" dient te worden vervangen door een WESTON-element bv. met 8 gew. $^0/_0$ kadmiumamalgaam, gelijk reeds 10 jaren geleden door ERNST COHEN en H. R. KRUYT werd voorgesteld. Dit is stabiel van eenige graden beneden 0° C. af tot 40° C.

7. De temperatuurformule, gegeven tusschen 0° en 40° C. door de „International Conference", is streng geldig voor dit WESTON-element met 8 gew. $^0/_0$ amalgaam tusschen de genoemde temperatuurgrenzen en heeft dan betrekking op een element, dat in dit geheele temperatuurinterval *stabiel* is.

8. Het misverstand, gerezen tengevolge van eene beschouwing van W. BÖTTGER nopens de stabiliteit der WESTON-elementen met 14.3 gew. $^0/_0$ amalgaam is uit den weg geruimd.

9. De WESTON-elementen met 12 à 12.5 gew. $^0/_0$ amalgaam, door de WESTON-*Company* in den handel gebracht (die reeds door het niet-bevatten der vaste phase van $CdSO_4 \cdot {}^8/_3\, H_2O$ normaalelementen niet zijn) zijn, evenals het „Internationale WESTON-element" beneden 12° C. *metastabiele* systemen en dus eveneens onbruikbaar als standaarden voor elektromotorische kracht.

Utrecht, Maart 1920. VAN 'T HOFF-*Laboratorium.*

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN biedt, mede namens de Heeren A. L. TH. MOESVELD en C. I. KRUISHEER, een mededeeling aan: „*De Thermodynamica der Normaalelementen*". XII.

1. Een zestal jaren geleden heeft H. VON STEINWEHR[1]) in eene verhandeling „*Ueber die theoretische Lösungswärme des Hydrats $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ und die E.K. des* WESTON*schen Normalelements*" een aantal berekeningen uitgevoerd, die voor de thermodynamica der normaalelementen van groot belang zijn. Daar hij daarbij gedeeltelijk gebruik heeft gemaakt van de uitkomsten der onderzoekingen van andere auteurs en die resultaten in hooge mate tot kritiek uitlokken, hebben wij met behulp van betere methoden die onderzoekingen herhaald, waarbij is gebleken, dat zij den waren stand van zaken inderdaad niet weergeven. Tengevolge hiervan is eene revisie van VON STEINWEHR's berekeningen en konklusies noodzakelijk geworden. Men vindt ze in de volgende bladzijden.

2. Ten einde den lezer het vergelijken van onze verhandeling met die van VON STEINWEHR (welke wij zullen citeeren met de notatie **S**, onder bijvoeging van het nummer der bladzijde, waar men het aangehaalde in die verhandeling vindt) gemakkelijk te maken, zullen wij ons van dezelfde notaties bedienen als hij. Wij noemen:

a en b het aantal molen anhydrisch $CdSO_4$, resp. het aantal molen water, die in een oplossing naast elkaar aanwezig zijn;

$m = \frac{b}{a} =$ aantal molen water, aanwezig naast 1 mol anhydried;

h het aantal molen hydraat ($CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$), dat op 1 mol anhydried c ($= {}^8/_3$) molen water bevat;

μ_A, μ_s en μ_w de molekulairgewichten van het anhydried $CdSO_4$, van het hydraat $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ en van water;

M de hoeveelheid oplossing in grammen, die een mol anhydried en m molen water bevat;

$\frac{\Delta W}{\Delta m}$ de in Wattsekunden experimenteel bepaalde verdunningswarmte van een groote hoeveelheid oplossing met 1 mol water;

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 229 (1914).

$\frac{\partial Q_i}{\partial m}$ de differentieele verdunningswarmte in gramkalorieën, d. w. z. het warmte-effekt, dat intreedt, wanneer aan een onbegrensd groote hoeveelheid oplossing 1 mol water wordt toegevoegd;

Q_i de integrale oploswarmte, d. w. z. de oploswarmte van 1 mol hydraat ($CdSO_4 . ^8/_3 H_2O$) in $m—c$ molen water;

$\frac{\partial q}{\partial h} = q'$ de differentieele oploswarmte, d. w. z. het warmte-effekt, dat het oplossen van 1 mol. hydraat in een onbegrensd groote hoeveelheid oplossing begeleidt. Is die oplossing verzadigd, dan stelt q' de theoretische oploswarmte voor.

$\frac{dq'}{dt}$ en $\frac{d\frac{\partial Q_i}{\partial m}}{dt}$ zijn de temperatuur-koëfficiënten der boven genoemde warmte-effekten;

H is de hydratatiewarmte, d. i. het warmte-effekt, dat optreedt, wanneer 1 mol anhydried zich omzet tot het hydraat met c molen water;

s_s, s_L en s_w zijn de spec. warmten van het hydraat, de oplossing en water;

$\frac{\partial s_L}{\partial m}$ is de verandering van s_L met de verdunning;

U en $\frac{dU}{dT}$ stellen de totale chemische energie van het element per mol stof en haar temperatuur-koëfficiënt voor.

3. Ons onderzoek behandelt de volgende punten:

A. Berekening der chemische energie bij 18° C. van het WESTON-element met vaste phase met behulp der nieuwste thermochemische cijfers, die hetzij door anderen, hetzij door ons zelven zijn bepaald.

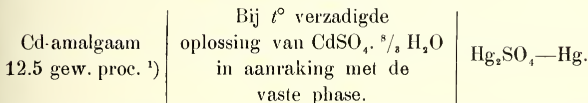
B. Berekening der chemische energie bij diezelfde temperatuur met behulp van de nieuwste elektrische metingen en vergelijking van het resultaat met dat, onder *A* gevonden.

C. Berekening van den temperatuurkoëfficiënt der chemische energie van het element bij 18° C., waaraan de onder *A* genoemde gegevens ten grondslag worden gelegd en vergelijking van het aldus verkregen resultaat met den langs elektrischen weg berekenden temperatuurkoëfficiënt.

D. Vergelijking der tot dusverre gegeven temperatuurformules van de E.K. van het WESTON-element in verband met de sub *C* gevonden grootheid en het verloop der oplosbaarheidskromme van $CdSO_4 . ^8/_3 H_2O$.

A. *Berekening langs thermochemischen weg van de chemische energie van het* WESTON-*element met vaste phase.*

4. Het element is samengesteld volgens het schema:



Cd-amalgaam 12.5 gew. proc. [1]	Bij $t°$ verzadigde oplossing van $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ in aanraking met de vaste phase.	Hg_2SO_4—Hg.

De processen, die zich in de cel afspelen, wanneer er 2×96494 coulombs doorgaan, zijn de volgende [2]:

a. 1 gramatoom kadmium wordt aan het amalgaam onttrokken (Warmte-effekt W_1);

b. Dit gramatoom kadmium verbindt zich met het SO_4 van Hg_2SO_4 tot $CdSO_4$ anhydried (Warmte-effekt W_2);

c. 1 mol Hg_2SO_4 wordt ontleed (Warmte-effekt W_3);

d. Het sub *b* genoemde $CdSO_4$-anhydried lost op in de bij $t°$ verzadigde oplossing van $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$, onder onttrekking van water en vorming van $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$, dat zich op den bodem afzet (Warmte-effekt W_4).

5. *Ad a.* Volgens de onderzoekingen van HULETT [3]) en die van GETMAN [4]), die hetzelfde resultaat hebben geleverd, is $W_1 = -5675$ gramkalorieën.

De identiteit der door hen gevonden temperatuurformules voor cellen met 8 resp. 12.5 gew. °/₀ amalgaam bewijst nl., dat de elementen, door HULETT onderzocht (12.5 gew. °/₀ amalgaam) gedurende de metingen steeds een twee-phasen amalgaam hebben bevat.

6. *Ad b.* en *c.* De som der hierbij optredende warmte-effekten is het verschil tusschen de vormings-warmten van $CdSO_4$ en Hg_2SO_4. Dit verschil is langs elektrischen weg bepaald door W. D. HELDERMAN [5]).

---

[1]) In een andere verhandeling (Dit Versl. blz. 1064) toonen wij aan, dat de elementen met dit amalgaam als steeds betrouwbare *standaarden* onbruikbaar zijn. Daar evenwel de temperatuurformules, die in deze verhandeling een rol spelen, tengevolge der hardnekkige metastabiliteit van het 12.5 gew. proc. amalgaam dezelfde zijn als die der tusschen 0° en 40° C. steeds *stabiele* elementen met 8 gew. proc. amalgaam, leidt de aanwezigheid van een 12.5 gew. proc. amalgaam hier niet tot eenig bezwaar.

[2]) ERNST COHEN, Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 612 (1900).

[3]) Trans. Americ. electrochem. Soc. **15**, 435 (1909).

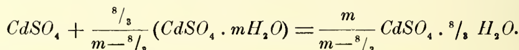
[4]) Journ. Americ. chem. Soc. **39**, 1806 (1917), speciaal pag. 1809.

[5]) Dissertatie, Utrecht 1915.

In verband met de metingen over de oploswarmte van $CdSO_4$ in kadmiumsulfaat-oplossingen van verschillende koncentratie, die wij, gedeeltelijk in samenwerking met den Heer C. W. ZAHN, hebben uitgevoerd, en met onze bepalingen over de spec. warmte van kadmiumsulfaatoplossingen van verschillende koncentratie [1]), vindt men:

$$W_2 - W_3 = 45346 \text{ gramkalorieën.}$$

7. *Ad d.* Het hier bedoelde proces verloopt volgens de vergelijking:



$$CdSO_4 + \frac{{}^8/_3}{m - {}^8/_3}(CdSO_4 \,.\, mH_2O) = \frac{m}{m - {}^8/_3} CdSO_4 \,.\, {}^8/_3\, H_2O.$$

Het warmte-effekt (W_4), dat hierbij optreedt, is (**S.** 251)

$$H - {}^8/_3 \frac{\partial Q_i}{\partial m} - \frac{{}^8/_3}{m - {}^8/_3} \frac{\partial q}{\partial h} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

Uit het onderzoek van HELDERMAN [2]) volgt in verband met dat, hetwelk wij over de spec. warmten van kadmiumsulfaatoplossingen hebben uitgevoerd [3]):

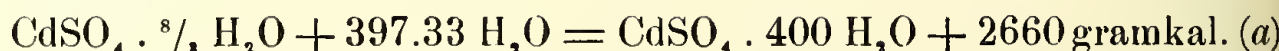
$$H = 8151 \text{ gramkalorieën.}$$

De waarde $\frac{\partial Q_i}{\partial m}$ is door VON STEINWEHR (**S.** 244) experimenteel bepaald op + 162.8 gramkalorieën.

Die van $\frac{dq}{dh}$ heeft hij berekend met behulp van de vergelijking

$$\frac{dq}{dh} = Q_i - (m - c) \frac{\partial Q_i}{\partial m} \,.\, (\textbf{S. } 243)$$

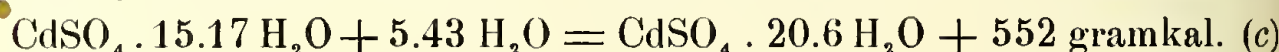
Nu is echter bij het berekenen van Q_i door VON STEINWEHR gebruik gemaakt (**S.** 244) van de volgende thermochemische vergelijkingen:



$CdSO_4 \,.\, {}^8/_3\, H_2O + 397.33\, H_2O = CdSO_4 \,.\, 400\, H_2O + 2660$ gramkal. (*a*)



$CdSO_4 \,.\, 20.6\, H_2O + 379.4\, H_2O = CdSO_4 \,.\, 400\, H_2O + 1041$ gramkal. (*b*)



$CdSO_4 \,.\, 15.17\, H_2O + 5.43\, H_2O = CdSO_4 \,.\, 20.6\, H_2O + 552$ gramkal. (*c*)

Vergelijking (*a*) is gebaseerd op metingen van JULIUS THOMSEN [4]), (*b*) op die van HOLSBOER [5]), (*c*) op VON STEINWEHR's eigen bepalingen (**S.** 244). Uit (*a*), (*b*) en (*c*) vindt hij voor Q_i, de integrale oploswarmte van $CdSO_4 \,.\, {}^8/_3\, H_2O$ in $(m-c) = 12.50$ molen water:

---

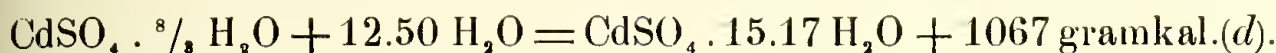
[1]) Deze Verslagen **28**, 883 (1920).

[2]) Dissertatie, Utrecht 1915.

[3]) Deze Verslagen **28**, 883 (1920).

[4]) Thermochemische Untersuchungen **3**, 284 (1883), Leipzig.

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 703 (1902).



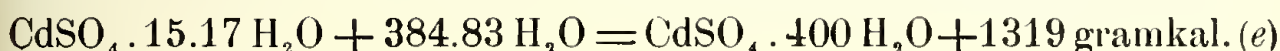
$CdSO_4 . {}^8/_3\, H_2O + 12.50\, H_2O = CdSO_4 . 15.17\, H_2O + 1067$ gramkal. (d).

Nu hebben HELDERMAN's metingen in verband met de onze als resultaat geleverd, dat het warmte-effekt in (a) genoemd, door het cijfer $+ 2539$ moet worden vervangen.

Verder is ons gebleken, dat HOLSBOER's bepalingen der spec. warmten van kadmiumsulfaatoplossingen met fouten tot 6 % zijn behept. Maken wij gebruik van HELDERMAN's resultaten in verband met de onze, dan vinden wij:



$CdSO_4 . {}^8/_3\, H_2O + 397.33\, H_2O = CdSO_4 . 400\, H_2O + 2539$ gramkal. (a')



$CdSO_4 . 15.17\, H_2O + 384.83\, H_2O = CdSO_4 . 400\, H_2O + 1319$ gramkal. (e)

waaruit volgt:



$CdSO_4 . {}^8/_3\, H_2O + 12.50\, H_2O = CdSO_4 . 15.17\, H_2O + 1220$ gramkal. (d').

Aldus vinden wij: $\frac{dq}{dh} = Q_i - (m - c)\frac{\partial Q_i}{\partial m} = 1220 - 2034 = - 814$

gramkalorieën, terwijl VON STEINWEHR daarvoor de waarde $- 967$ gramkal. heeft afgeleid. (S. 245).

Substitueeren wij de nieuwe waarden voor H en $\frac{dq}{dh}$ in vergelijking (1), dan vinden wij:

$W_4 = 8151 - {}^8/_3 \times 162.8 + 0.2133 \times 814 = + 7890$ gramkalorieën, terwijl VON STEINWEHR daarvoor $+ 7852$ heeft gevonden. (S. 251).

8. De chemische energie van ons element bij 18° C. wordt nu:

$$U = 45346 + 7890 - 5675 = \mathbf{47560} \text{ gramkalorieën}$$

terwijl VON STEINWEHR daarvoor de waarde **47252** heeft gegeven. [1]) (S. 251).

B. *Berekening langs elektrischen weg van de chemische energie van het* WESTON-*element met vaste phase.*

9. Al naar gelang men als temperatuurformule van het WESTON-element die van JAEGER en WACHSMUTH:

$$E_t = E_{20} - 0.000038\,(t-20) - 0.00000065\,(t-20)^2$$

of die van WOLFF:

$$E_t = E_{20} - 0.0000406\,(t-20) - 0.00000095\,(t-20)^2 + 0.00000001\,(t-20)^3$$

kiest ($E_{20} = 1.01830$ Volt) vinden wij, in overeenstemming met

[1]) Op een rekenfout, die bij VON STEINWEHR is ingeslopen ($Q_A = 5551$ kal. inplaats van 5500 kal.) op pag. 251 zijner verhandeling hebben COHEN en HELDERMAN reeds vroeger de aandacht gevestigd.

von Steinwehr, bij toepassing der vergelijking van Gibbs-von Helmholtz bij 18° C.:

$$U = \mathbf{47427} \text{ resp. } \mathbf{47447} \text{ gramkalorieën } (\mathbf{S}.\ 251 \text{ en } 252)$$

terwijl de berekening langs thermochemischen weg ons

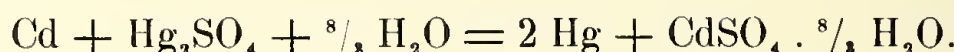
$$U = \mathbf{47560} \text{ gramkalorieën}$$

had geleverd.

C. *Berekening van den Temperatuurkoëfficiënt der chemische energie van het* Weston-*element langs thermochemischen en elektrischen weg.*

10. De temperatuurkoëfficiënt der chemische energie van onze cel, uit kalorische gegevens berekend, is gelijk aan de algebraïsche som der temperatuurkoëfficiënten van:

a. De reaktiewarmte van het proces, voorgesteld door de vergelijking:



$$Cd + Hg_2SO_4 + {}^8/_3\, H_2O = 2\, Hg + CdSO_4 \,.\, {}^8/_3\, H_2O.$$

b. de differentieele verdunningswarmte $\frac{\partial Q_i}{\partial m}$ pro $^8/_3$ H_2O, die negatief moet worden genomen, en

c. de theoretische oploswarmte van $\frac{^8/_3}{15.17 - {}^8/_3}$ $CdSO_4 \,.\, {}^8/_3 H_2O$, die eveneens negatief in rekening moet worden gebracht.

11. Den sub *a* bedoelden temperatuurkoëfficiënt kunnen wij vinden met behulp der volgende gegevens (vergel. de Tabel **S**. 252).

Naam der stof	Spec. warmte	Molek. gewicht	Molek. warmte	Naam van den waarnemer van de spec. warmte
Cd	0.05496	112.4	6.18	Jaeger en Diesselhorst [1]
Hg_2SO_4	0.0640	497.26	31.82	Kruisheer [2]
$^8/_3$ H_2O	0.9992	48.04	48.00	Lüdin etc. [3]
2 Hg	0.03327	401.2	13.34	Barnes [4]
$CdSO_4 \,.\, {}^8/_3\, H_2O$	0.2008	256.50	51.50	Kruisheer [2]

[1]) Wiss. Abh. der Phys. Techn. Reichsanstalt **3**, 269 (1900).

[2]) Dissertatie, Utrecht 1916. Dit cijfer is door ons volgens een geheel andere methode gekontroleerd. Wij komen hierop later terug. C. en M.

[3]) Gemiddelde uit de bepalingen van Lüdin, Barnes, Dieterici, Bousfield en Janke. Zie literatuur Phys. Chem. Tabellen, Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Berlin 1912, blz. 777 vv.

[4]) Rep. Brit. Ass. 1909, 404.

Hieruit vinden wij voor dien koëfficiënt:

$$86.00 - 64.84 = + 21.16 \frac{\text{gramkal.}}{\text{graad.}};$$

v. STEINWEHR geeft de waarde $+ 14.77_8 \frac{\text{gramkal.}}{\text{graad.}}$ (S. 252).

12. Den onder *b* genoemden temperatuurkoëfficiënt $\frac{d\frac{\partial Q_i}{\partial m}}{dt}$ pro $^8/_3$ H_2O vinden wij uit de vergelijking:

$$^8/_3 \frac{d\frac{\partial Q}{\partial m}}{dt} = {}^8/_3\, \mu_w \left(s_w - s_L - \frac{M}{\mu_w} \frac{\partial s_L}{\partial m} \right) \quad . \; . \; . \; . \; (1) \; (S.\ 241)$$

Hierin is: $\mu_w = 18.02$; $s_w = 0.9992$.

s_L, de spec. warmte der bij 18° C. verzadigde oplossing van $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ hebben wij afgeleid uit onze bepalingen der spec. warmten van kadmium-sulfaatoplossingen van verschillende koncentraties [1]), waarbij ook oververzadigde oplossingen werden onderzocht.

De vergelijking, die de spec. warmten dier oplossingen als funktie van de koncentratie voorstelt, is:

$$s_L = 0.9992 - 1.2022\, x + 0.839206\, x^2 - 0.647905\, x^3$$

waarin x de koncentratie in gewichtspercenten voorstelt, som $= 1.0000$.

Voor de verzadigingskoncentratie ($m = 15.17$ of $x = 0.4329$) vindt men

$$s_L = 0.5835.$$

Verder is $\frac{M}{\mu_w} = \frac{481.82}{18.02} = 26.74$. (S. 242).

De waarde $\left(\frac{\partial s_L}{\partial m}\right)_{m=15.17} = \frac{\partial s_L}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial m} = -0.8399 \times -0.01618 = +0.01359.$

De gevonden waarden in (1) substitueerend, vinden wij:

$$^8/_3 \frac{d\frac{\partial Q_i}{\partial m}}{dt} = {}^8/_3 \times 18.02 \;(0.9992 - 0.5835 - 26.74 \times 0.01359) =$$

$$= 2.67 \times 0.941 = 2.509 \frac{\text{gramkalorieën}}{\text{graad}},$$

terwijl VON STEINWEHR hiervoor vindt $2.67 \times 3.30 = 8.80 \frac{\text{gramkalorieën}}{\text{graad}}$ (S. 242).

[1]) Deze Verslagen **28**, 883 (1920).

Gelijk boven (§ 10) gezegd, moet deze waarde *negatief* in rekening worden gebracht.

13. Eindelijk wordt de sub *c* (§ 10) genoemde temperatuurkoëfficiënt der theoretische oploswarmte voor $\frac{8/3}{15.17 - 8/3}$ mol. $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ als volgt berekend:

$$\frac{dq'}{dt} = -(m-c)\frac{\partial^2 Q_i}{\partial m^2}\frac{dm}{dt} + \mu_s\left[s_s - s_L + (m-c)\frac{M}{\mu_s}\frac{\partial s_L}{\partial m}\right] \text{ (S. 246).}$$

Het eerste lid $-(m-c)\frac{\partial^2 Q_i}{\partial m^2}\frac{dm}{dt} = -5.10 \frac{\text{gramkalorieën}}{\text{graad.}}$ (S. 247).

Ter berekening van het tweede lid hebben wij de volgende waarden: $s_s = 0.2008$ (volgens KRUISHEER [1]))

$$\mu_s = 256.5 ; \quad \frac{M}{\mu_s} = \frac{481.82}{256.5} = 1.878 ; \text{ (S. 247).}$$

$s_L = 0.5835$ (COHEN en MOESVELD [2]); $\frac{\partial s_L}{\partial m} = +\ 0.\ 01359$ (COHEN en MOESVELD, zie § 12).

Deze waarden in het tweede lid substitueerend, vinden wij daarvoor:

$$256.5\,(0.2008 - 0.5835 + 12.50 \times 1.878 \times 0.01359) = -16.34 \frac{\text{gramkal.}}{\text{graad.}}$$

Dan wordt $\frac{dq'}{dt} = -5.10 - 16.34 = -21.44 \frac{\text{gramkal.}}{\text{graad}}$ en

$$\frac{8/3}{15.17 - 8/3}\,\frac{dq'}{dt} = -\frac{2.67}{12.5} \times 21.44 = -4.57_4 \frac{\text{gramkal.}}{\text{graad}},$$

terwijl VON STEINWEHR hiervoor vindt $-13.47_4 \frac{\text{gramkal.}}{\text{graad}}$ (S. 252).

Ook deze waarde moet met het negatieve teeken in rekening worden gebracht.

14. De totale temperatuurkoëfficiënt der chemische energie van onze cel bij 18° C., uit thermochemische gegevens berekend, wordt nu volgens § 10, § 12 en § 13:

$$21.16 - 2.509 + 4.574 = +\ \mathbf{23.22} \frac{\text{gramkal.}}{\text{graad.}},$$

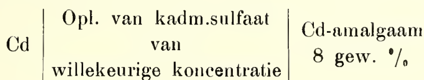
volgens VON STEINWEHR $+\ \mathbf{19.45_2} \frac{\text{gramkal.}}{\text{graad}}$. (S. 252).

[1]) Dissertatie, Utrecht 1916, blz. 54. Zie ook noot 2 op blz. 1090.
[2]) Deze Verslagen **28**, 883 (1920).

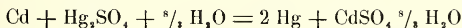
15. Feitelijk zouden wij hieraan nog moeten toevoegen den temperatuurkoëfficiënt van het warmte-effekt, dat intreedt, wanneer aan het kadmiumamalgaam der cel 1 gramatoom kadmium wordt onttrokken.

Het mechanisme van dit proces, door KRUISHEER voor het eerst afgeleid[1]), wordt ook door VON STEINWEHR in zijne verhandeling, welke wij in ons naschrift bespreken, behandeld.

De thermische grootheden, vereischt voor de berekening hiervan, ontbreken intusschen geheel. Langs elektrischen weg echter zou men dien temperatuurkoëfficiënt kunnen vinden nl. door gebruik te maken van de temperatuurformule, die zoowel door HULETT[2]) als door GETMAN[3]) voor de E.K. der cel


Cd | Opl. van kadm.sulfaat van willekeurige koncentratie | Cd-amalgaam 8 gew. $^0/_0$

is gevonden. Daarbij zou het er niet toe doen, of men de temperatuurformule van zulk een cel met α, β of γ-kadmium als negatieve pool gebruikte, indien men bij de berekening van $\frac{dU}{dT}$ uit de reaktievergelijking


$$Cd + Hg_2SO_4 + {}^8/_3\, H_2O = 2\, Hg + CdSO_4\, {}^8/_3\, H_2O$$

slechts resp. met de spec. warmte van α, β of γ-kadmium rekening hield. Dit laatste is reeds daarom niet mogelijk, omdat die spec. warmten tot dusverre niet zijn bepaald.

Buitendien echter kan men aan de waarden $\frac{d^2E}{dT^2}$ (zie § 16) met behulp der genoemde temperatuurformules berekend, beteekenis toch niet toekennen, daar de reproduceerbaarheid dier cellen slechts tot 0.5 millivolt gaat. Dit heeft tengevolge, dat men de metingen der E.K. dier elementen (met α, β resp. γ-kadmium) met voldoende nauwkeurigheid door een *lineaire* funktie kan voorstellen, zonder dat uit dit feit mag worden afgeleid, dat de koëfficiënt van t^2 in die drie gevallen hetzij nul, hetzij voor de drie soorten van cellen evengroot moet zijn. Zulks klemt te meer, als men overweegt, dat indien die koëfficiënt van de orde 1 millioenste ware [een waarde, die ongeveer overeenstemt met den koëfficiënt van den quadratischen term in de temperatuurformule der WESTON-cel volgens JAEGER en WACHSMUTH (zie § 9), maar die omstreeks 80 $^0/_0$ van dien in de temperatuurformule van WOLFF verschilt, niettegenstaande de reproduceerbaarheid der

[1]) Dissertatie, Utrecht 1916.

[2]) Trans. Americ. electrochem. Soc. **15**, 435 (1909).

[3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **39**, 1806 (1917).

normaal-elementen ± 25 maal zoo groot is als die der cel van HULETT], dit aanleiding zou geven tot een verschil in den langs thermischen weg berekenden temperatuurkoëfficiënt der chemische energie van de WESTON-cel van niet minder dan 13 $\frac{\text{gramkalorieën}}{\text{graad}}$ op een totaal bedrag van 23 $\frac{\text{gramkalorieën}}{\text{graad}}$.

16. Met deze (volgens het zooeven gezegde, geheel *onvolledige* waarde) gaan wij thans, gelijk ook VON STEINWEHR heeft gedaan, den temperatuurkoëfficiënt der chemische energie bij 18° C. vergelijken, die langs elektrischen weg kan worden gevonden.

De vergelijking van GIBBS-VON HELMHOLTZ levert als resultaat:

$$\frac{dU}{dT} = -nF\eta\,\frac{d^2E}{dT^2},$$

waarin n de valentie van kadmium voorstelt, $F = 96494$ Coulombs, $\eta = 0.2389$, zoodat $nF\eta = 46105$.

Uit de temperatuurformule van JAEGER en WACHSMUTH:

$$E_t = E_{20} - 0.000038\,(t-20) - 0.00000065\,(t-20)^2$$

volgt:

$$\frac{dU}{dT} = +\,\mathbf{17.44}\,\frac{\text{gramkal.}}{\text{graad}};\ (\mathbf{S.}\ 253).$$

Uit die van WOLFF:

$$E_t = E_{20} - 0.0000406\,(t-20) - 0.00000095\,(t-20)^2 + 0.00000001\,(t-20)^3$$

$$\frac{dU}{dT} = +\,\mathbf{27.10}\,\frac{\text{gramkal.}}{\text{graad}}\ (\mathbf{S.}\ 253).$$

Terwijl bij VON STEINWEHR, die langs thermischen weg voor $\frac{dU}{dT} = +\,\mathbf{19.45}\,\frac{\text{gramkal.}}{\text{graad}}$ heeft berekend (**S.** 252), de aansluiting van dit, zijn cijfer bij de formule van JAEGER en WACHSMUTH beter is, dan bij die van WOLFF, levert onze berekening met verbeterde kalorische gegevens juist het *tegenovergestelde* resultaat.

D. *De Temperatuurformules van het* WESTON-*element in verband met de sub C. bepaalde grootheden.*

17. Nadrukkelijk zouden wij er op willen wijzen, dat principieel aan het berekenen van den temperatuurkoëfficiënt der chemische energie van het WESTON-element uit kalorische gegevens eenerzijds, uit elektrische anderzijds, zooals dat door VON STEINWEHR is geschied, beteekenis niet kan worden toegekend. Immers, een aantal gegevens, die bij de berekening langs thermischen weg dienst doen, zijn niet

met voldoende zekerheid bekend, andere (men denke aan den temperatuurkoëfficiënt van het warmte-effekt bij het onttrekken van kadmium aan het amalgaam) ontbreken geheel, terwijl bij de berekening uit elektrische gegevens het tweede differentiaalquotiënt der E.K. naar de temperatuur dienst doet, dat voor zeer geringe fouten in de elektrische metingen uiterst gevoelig is.

18. Een ander punt in VON STEINWEHR's verhandeling vraagt thans onze aandacht. In verband met zijne berekening uit experimenteel bepaalde thermische gegevens (die, gelijk thans is gebleken, in verband met de foutieve bepalingen van HOLSBOER hunne beteekenis verliezen) vestigt VON STEINWEHR er de aandacht op, (**S.** 253), dat de temperatuurkoëfficiënt der chemische energie, uit experimenteel bepaalde thermische gegevens berekend, zich beter aansluit bij dien, welke de formule van JAEGER en WACHSMUTH levert, dan bij dien, welken men uit de formule van WOLFF afleidt.

In het voorbijgaan worde er op gewezen, dat deze laatste sinds 1 Jan. 1911 door de *International Conference on electrical units and standards* als standaardformule wordt aanbevolen [1]).

Nu wijst VON STEINWEHR op een ander punt van zijne verhandeling (**S.** 248—249) op de overeenstemming, die bestaat tusschen de temperatuur van het minimum der oplosbaarheid van $CdSO_4.{}^8/_3H_2O$ zooals hij die uit gegevens, langs thermischen weg bepaald, berekent (+ 3° C.) met die, welke uit de oplosbaarheidsbepalingen van MYLIUS en FUNK [2]) zou volgen (+ 1° C. volgens de berekening van WOLFF uit de gegevens van MYLIUS en FUNK). Maar de temperatuurformule van JAEGER en WACHSMUTH levert voor die temperatuur —9° C., die van WOLFF [3]) + 3° C., zoodat in dit geval het resultaat, afgeleid uit de temperatuurformule van WOLFF, veel beter met de berekening van VON STEINWEHR overeenkomt, dan wanneer men van de formule van JAEGER en WACHSMUTH gebruik maakt.

19. Hierbij merken wij op, dat de oplosbaarheidsbepalingen, door ERNST COHEN en WOLTERS [4]) uitgevoerd met het doel de temperatuur van minimum-oplosbaarheid langs direkten weg scherper vast te stellen, dan zulks met behulp van het onderzoek van MYLIUS en FUNK kon geschieden, voor die temperatuur ongeveer —9° C. hebben geleverd, in overeenstemming dus met de formule van JAEGER en WACHSMUTH.

---

[1]) W. JAEGER, Elektrische Messtechnik, Leipzig 1917, p. 129.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 825 (1897).

[3]) Bulletin of the Bureau of Standards, Washington **5**, 309 (1908).

[4]) Deze Verslagen **26,** 795 (1917).

Daarbij komt, dat de door ons onderzoek, hierboven beschreven, verbeterde waarden van q' en $\frac{dq'}{dt}$ voor die temperatuur —20° C. $\left(= 18 - \frac{-814}{-21.44}\right)$ doen vinden, in de, ook door VON STEINWEHR gemaakte, *benaderende* onderstelling, dat q' lineair met de temperatuur verandert.

Gaat men uit van de vergelijking, door VON STEINWEHR gegeven, (S. 247), die de oplosbaarheid van $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ als funktie van de temperatuur voorstelt, en die uit zijne eigen bepalingen, alsmede uit die van PH. KOHNSTAMM en ERNST COHEN[1]) is afgeleid (tusschen 0° en 25° C.):

$$m = 15.331 - 5.23_5 \times 10^{-3}\, t - 2.11_3 \times 10^{-4}\, t^2$$

dan vindt men in goede overeenstemming met de direkte bepalingen van COHEN en WOLTERS en met de eischen der temperatuurformule van JAEGER en WACHSMUTH als temperatuur van het minimum —12°.4 C.

De hier genoemde feiten wijzen er dus op, dat de temperatuurformule van WOLFF, door de Internationale Kommissie aangenomen, den waren stand van zaken minder goed weergeeft dan die van JAEGER en WACHSMUTH. De vraag, in hoeverre de tot dusverre opgestelde temperatuurformules voor het WESTON-normaalelement de E.K. als funktie van de temperatuur juist weergeven, hebben wij in onze voorafgaande mededeeling (blz. 1064) behandeld.

SAMENVATTING.

De berekeningen van VON STEINWEHR over de chemische energie van het WESTON-element, zoomede nopens die van den temperatuurkoëfficiënt der chemische energie van dit element langs thermochemischen en elektrischen weg werden aan een herziening onderworpen in verband met het feit, dat de gegevens, op welke VON STEINWEHR zijne berekeningen had gegrond, tot kritiek uitlokten.

Daarbij is gebleken, dat het illusoir is met behulp van den langs thermochemischen weg berekenden temperatuurkoëfficiënt der chemische energie van dit element een beslissing te willen verkrijgen nopens de temperatuurformule, die de E.K. het best beschrijft.

De resultaten der speciaal daartoe uitgevoerde oplosbaarheidsbepalingen van $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ zijn meer in overeenstemming met de temperatuurformule der E.K. van het WESTON-element van

[1]) Wied. Ann. **65**, 344 (1898).

JAEGER en WACHSMUTH dan met die van WOLFF, een uitkomst tegengesteld aan die, tot welke VON STEINWEHR is gekomen.

Utrecht, Maart 1920. VAN 'T HOFF-*Laboratorium*.

NASCHRIFT.

Tijdens het drukken van het bovenstaande is een tweede verhandeling van VON STEINWEHR te onzer kennis gekomen, [1]) in welke hij eene vergissing herstelt, welke bij de berekening van den temperatuurkoëfficiënt der chemische energie (langs kalorischen weg) van het WESTON-element was ingeslopen. Wij zullen daarom nagaan, hoe het numerisch resultaat zijner nieuwe (juiste) wijze van berekening, die tot eene uitkomst leidt, welke reeds door KRUISHEER [2]) op veel eenvoudiger wijze is verkregen, zich aansluit bij de waarde van dien temperatuurkoëfficiënt, langs elektrischen weg gevonden, waarbij wij gebruik zullen maken zoowel van de cijfers, door VON STEINWEHR gebezigd, als van die, welke op grond van ons onderzoek daarvoor in de plaats behooren te worden gesteld.

Ten einde misverstand buiten te sluiten, merken wij op, dat de grootheid, die v. S. in zijne eerste verhandeling met het symbool Q_i aanduidt, in de tweede Q_H wordt genoemd.

Wij zullen verder met v. S. (2[de] verhandeling) de chemische energie der omzetting:



$$Cd + Hg_2SO_4 + cH_2O = 2Hg + (CdSO_4 \,.\, cH_2O)$$

met het symbool Q_0 aanduiden.

Noemt men μ en s het molekulairgewicht resp. de spec. warmte der zich omzettende stoffen, dan is:

$$\frac{dQ_0}{dT} = (s\,.\,\mu)_{Cd} + (s\,.\,\mu)_{Hg_2SO_4} + c\,(s\,.\,\mu)_w - 2\,(s\,.\,\mu)_{Hg} - (s\,.\,\mu)_s$$

Ter berekening van den temperatuurkoëfficiënt $\left(\frac{dU}{dT}\right)$ der totale energie van het WESTONelement hebben wij drie grootheden te sommeeren, nl. $\frac{dQ_0}{dT}$ (I), ten tweede den temperatuurkoëfficiënt der verdunningswarmte per $c\,(= {}^8/_3)$ mol. H_2O (met negatief teeken) (II), en eindelijk den temperatuurkoëfficiënt der fiktieve oploswarmte voor $\frac{c}{m-c}$ molen (eveneens met negatief teeken (III).

Volgens v. S's. eerste verhandeling berekent men $\frac{dU}{dT}$ als volgt:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 6 (1920).

[2]) Dissertatie, Utrecht 1916.

$$\frac{dU}{dT} = \frac{dQ_0}{dT} - II - III$$

Voert men de waarden I, II en III in, dan vindt men:

$$\frac{dU}{dT} = (\mu . s)_{Cd} + (\mu . s)_{Hg_2SO_4} + c(\mu . s)_w - 2\,(\mu . s)_{Hg} - (\mu . s)_s -$$

$$- c\mu_w \left(s_w - s_L - \frac{M}{\mu_w} \frac{\partial s_L}{\partial m} \right) - \frac{c}{m-c} \left[\left\{ s_s - s_L + (m-c) \frac{M}{\mu_s} \frac{\partial s_L}{\partial m} \right\} \mu_s - \right.$$

$$\left. - (m-c) \frac{\partial^2 Q_H}{\partial m^2} \frac{dm}{dT} \right]$$

hetgeen na herleiding levert:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dU}{dT} &= (\mu . s)_{Cd} + (\mu . s)_{Hg_2SO_4} - 2\,(\mu . s)_{Hg} - \frac{m}{m-c} (\mu . s)_s + \\ &+ \frac{c}{m-c} \Big[(m-c)\, \mu_w + \mu_s \Big] s_L + c\, \frac{\partial^2 Q_H}{\partial m^2} \frac{dm}{dT} \end{aligned} \right\} . \quad (IV)$$

Deze uitdrukking is, gelijk v. STEINWEHR zelf in zijn tweede mededeeling opmerkt, niet geheel juist, en wel om twee redenen. In de eerste plaats moet er rekening worden gehouden met het feit, dat, terwijl de temperatuurkoëfficiënt der verdunningswarmte $\dfrac{d\,\dfrac{\partial Q_H}{\partial m}}{dT}$ is, voor het proces, dat zich in 't element afspeelt, moet worden geschreven:

$$- c \frac{d\,\dfrac{\partial Q_H}{\partial m}}{dT} = - c \frac{\partial^2 Q_H}{\partial m^2} \frac{dm}{dT} - c \frac{\partial\,\dfrac{\partial Q_H}{\partial m}}{\partial T}$$

daar de koncentratie der oplossing een temperatuurfunktie is, tengevolge der aanwezigheid van „Bodenkörper" in 't element.

In de tweede plaats moet er bij het opstellen der waarden van den temperatuurkoëfficiënt der fiktieve oploswarmte rekening mede worden gehouden, zooals trouwens reeds door KRUISHEER [1]) was opgemerkt, dat m een temperatuurfunktie is. Wij hebben dus niet op te maken de waarde van $-\dfrac{c}{m-c}\dfrac{dq'}{dT}$, maar van $-\dfrac{d\,.\,\dfrac{c}{m-c}\,q'}{dT}$.

Houdt men dit in 't oog, dan vindt men (zie 2de verhandeling van v. S.):

$$\left. \begin{aligned} \frac{dU}{dT} &= (\mu . s)_{Cd} + (\mu . s)_{Hg_2SO_4} - 2\,(\mu . s)_{Hg} - \frac{m}{m-c} (\mu . s)_s + \\ &+ \frac{c}{m-c} \Big[(m-c)\, \mu_w + \mu_s \Big] s_L + \frac{c}{(m-c)^2}\, q' \frac{dm}{dT} \end{aligned} \right\} . \quad (V)$$

[1]) Dissertatie, Utrecht 1916.

Den juisten temperatuurkoëfficiënt der totale energie van ons element vinden wij dus door in (V) de thermische waarden der verschillende termen te substitueeren.

Tabel I geeft een overzicht daarvan; zij bevat zoowel de door

TABEL I.

Symbolen der grootheden.	Waarden	
	volgens v. S.	volgens C., M. en K.
$(\mu . s)_{Cd}$	6.177	6.177
$(\mu . s)_{Hg_2SO_4}$	30.941	31.82 (KRUISHEER)[1])
$2(\mu . s)_{Hg}$	13.308	13.34 (BARNES)[2])
$(\mu . s)_s$	57.073	51.50 (KRUISHEER)[1])
μ_w	18.02	18.02
s_L	0.6208	0.5835 (COHEN en MOESVELD)[3])
q'	— 967	— 814 (COHEN, MOESVELD en HELDERMAN)
$\frac{dm}{dT}$	— 12.84.10—3	— 12.84 × 10—3
$\frac{m}{m-c}$	1.2136	1.2136
$\frac{c}{m-c}$	0.2136	0.2136

v. S. gebruikte waarden, als die, welke wij daarvoor in de plaats meenen te moeten stellen op grond van ons bovenbeschreven onderzoek.

Men vindt aldus volgens (V):

$$\frac{dU}{dT} = 18.64 \frac{\text{gramkalorieën}}{\text{graad}} \text{ volgens VON STEINWEHR.}$$

$$\frac{dU}{dT} = 22.38 \frac{\text{gramkalorieën}}{\text{graad}} \text{ volg. COHEN, MOESVELD en KRUISHEER.}$$

Ook thans blijft onze boven (Samenvatting) getrokken konklusie van kracht, dat het illusoir is met behulp van den langs thermochemischen weg berekenden temperatuurkoëfficiënt der chemische energie van dit element eene beslissing te willen verkrijgen nopens de temperatuurformule, die de E.K. het best beschrijft.

Mei 1920.

[1]) Dissertatie, Utrecht 1916.

[2]) Report Brit. Ass. 1909, 404.

[3]) Deze Verslagen, **28**, 883 (1920).

Wiskunde. — De Heer BROUWER biedt eene mededeeling aan van den Heer ARNAUD DENJOY: „*Sur les ensembles clairsemés.*"

(Mede aangeboden door den Heer W. KAPTEYN).

Selon une définition que j'ai proposée, (Journal de Math. pures et appliquées, 1916), je dis qu'un ensemble est *clairsemé* quand il est *non dense sur tout ensemble parfait.*

Soit E un ensemble quelconque, E_1 l'ensemble des points de E qui sont limites à E. Soit α un nombre ordinal quelconque. Si α est de première espèce, soit E_α l'ensemble des points de $E_{\alpha-1}$ qui sont limites à $E_{\alpha-1}$. Si α est de seconde espèce, soit E_α l'ensemble des points communs à tous les E_α, de rang inférieur à α. Chacun des E_α contient tous les ensembles suivants. Je dis que tous les E_α sont nuls ou coïncident à partir d'un certain rang de α.

En effet $E_{\alpha+1}$ est l'ensemble commun à E_α et à son dérivé E'_α. Donc l'ensemble E'_α contenant $E_{\alpha+1}$, contient tous les ensembles E_λ d'indices λ supérieurs à α. Comme E'_α est fermé, E'_α contient tous les ensembles E'_λ si $\lambda > \alpha$. Donc, d'après un théorème connu, il existe un rang β tel que $E'_{\beta'} > E'_\beta$, si $\beta' < \beta$, et tel que $E'_\beta = E'_{\beta+1} = \ldots E_\lambda$ étant situé dans E'_α pour $\lambda > \alpha$, E'_λ est situé dans le dérivé E''_α de E'_α. Donc, si E'_β n'est pas nul, E'_β est parfait, puisqu'il coïncide avec un ensemble $E'_{\beta+1}$ contenu dans son dérivé E''_β. Dans ce cas, $E_{\beta+1}$, situé sur E'_β et ayant pour dérivé E'_β lui-même, $E_{\beta+1}$ est partout dense sur E'_β. $E_{\beta+1}$, que nous désignons par F, est *dense en lui-même* et a pour dérivé l'ensemble parfait E'_β ou P.

Si E'_β est nul, E_β a un nombre limité de points, ou est nul. En tous cas, $E_{\beta+1}$ est nul.

Soit P_0 un ensemble parfait sur lequel E est partout dense, et H l'ensemble commun à P_0 et à E. H est dans E_1 et, de proche en proche, dans E_α quelque soit α, donc dans $E_{\beta+1}$, donc, le dérivé de H, soit P_0, est dans P, dérivé de $E_{\beta+1}$. Si donc $E_{\beta+1}$ est nul, E est non dense sur tout ensemble parfait. Si $E_{\beta+1}$ n'est pas nul, soit G l'ensemble des points de E qui ne font pas partie de F. L'ensemble G_α est contenu dans E_α quelque soit α. Donc, $G_{\beta+1}$ est dans $E_{\beta+1}$, donc dans F, mais $G_{\beta+1}$ est aussi dans G. Comme G est distinct de F, $G_{\beta+1}$ est nul. Donc, G est *clairsemé.*

Tout ensemble est donc la réunion d'un ensemble dense en lui-même

et d'un ensemble clairsemé, proposition dont on trouvera une autre démonstration dans le mémoire rappelé plus haut.

Il nous sera commode, avant d'aller pour loin, de considérer la famille d'ensembles fermés K_α ainsi définie. Si α est de première espèce, K_α est identique à $E'_{\alpha-1}$. Si α est de seconde espèce, K_α est l'ensemble commun à tous les ensembles $K_{\alpha'}$ d'indice α' inférieur à α.

Nous désignons la totalité de l'espace par K_0, et E facultativement par E_0. Je dis que E_α *est l'ensemble commun à E et à K_α.*

Pour $\alpha = 1$, K_1 est le dérivé de E_0, ensemble identique à E, et E_1 est bien l'ensemble commun à E et à K_1. Supposons la proposition vraie pour $\alpha' < \alpha$, et montrons-la pour α. Si α est de première espèce, alors par définition, d'une part K_α est le dérivé de $E_{\alpha-1}$, d'autre part, E_α est l'ensemble commun à $E_{\alpha-1}$ et à son dérivé, donc à $E_{\alpha-1}$ et à $K_{\alpha-1}$. Or, par hypothèse, $E_{\alpha-1}$ est l'ensemble commun à E et à $K_{\alpha-1}$. Donc, E_α est l'ensemble commun à E, à $K_{\alpha-1}$ et à K_α. K_α étant le dérivé de $E_{\alpha-1}$, contenu par hypothèse dans l'ensemble fermé $K_{\alpha-1}$, K_α est contenu dans $K_{\alpha-1}$. Donc, E_α est l'ensemble commun à E et à K_α.

Si α est de seconde espèce, E_α est par définition l'ensemble commun à tous les $E_{\alpha'}$ d'indices inférieurs à α, donc d'après notre hypothèse, E_α est l'ensemble commun à E et à tous les $K_{\alpha'}$; donc, à E et à K_α, si K_α est l'ensemble commun aux $K_{\alpha'}$. La propriété est donc démontrée dans tous les cas.

Dans le cas où $E'_{\beta'}$ existe, pour $\beta' < \beta$, avec $E'_\beta = 0$, alors $K_{\beta'+1}$ existe et $K_{\beta+1}$ est nul. Si β est de première espèce, faisons $\beta' = \beta - 1$. K_β existe. Si β est de seconde espèce, comme tous les $K_{\beta'}$ existent, il en est de même de K_β. Donc si E est clairsemé, il existe un nombre β tel que K_β existe, E possédant sur K_β un nombre fini ou nul de points.

Nous allons donner une propriété caractéristique des ensembles clairsemés, propriété qui montrera le parti qu'ils offrent dans les applications à la théorie des fonctions.

Théorème. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'il soit possible d'affecter à chaque point M d'un ensemble E, un ensemble propre $I(M)$ auquel M soit intérieur, de manière qu'aucun point de l'espace ne soit intérieur à une infinité d'ensembles $I(M)$, est que l'ensemble E soit clairsemé.*

1° La condition est nécessaire. En effet, si E n'est pas clairsemé, il contient un ensemble dense en lui-même F. Soit P le dérivé de F. P est parfait. Tout point M_0 de F est intérieur à un ensemble $I(M_0)$. On sait alors qu'il existe un ensemble R partout dense sur

P et dont chaque point est intérieur à une infinité de $I(M_0)$ (voir le mémoire cité plus haut). Le complémentaire de R relativement à P est formé par la réunion d'une infinité dénombrable d'ensembles non denses sur P. R est ce que j'ai proposé d'appeler un *résiduel* de P. La condition énoncée est donc nécessaire.

2°. La condition est suffisante. Supposons que E soit clairsemé. E est donc dénombrable. Car, l'ensemble Q des points au voisinage desquels un ensemble D est non dénombrable, est parfait, et D est partout dense sur Q. Cela posé, nous envisageons pour un point quelconque M de E, deux sortes de rangs. D'abord, E étant dénombrable, nous pouvons attribuer à M un rang entier propre n. D'autre part, dans la suite des ensembles E_α, formée comme il a été expliqué, considérons ceux de ces ensembles qui ne contiennent pas M. L'un d'eux a un rang inférieur à tous les autres, soit γ ce rang. γ ne peut pas être un nombre de seconde espèce. Car M, étant situé dans $E_{\gamma'}$, quelque soit $\gamma' < \gamma$, serait dans E_γ, si γ était de seconde espèce. On peut donc poser $\gamma = \delta + 1$. M est dans E_δ, mais non pas dans $E_{\delta+1}$. Donc, M est dans E_δ mais n'en est pas point limite. M est un point isolé de E_δ. Cela étant, $\varphi(n)$ étant une fonction quelconque de n tendant vers 0 quand n croît, nous prenons pour $I(M)$ un intervalle ou cercle ou sphère,... ayant pour centre M et un rayon $r(M)$ inférieur d'une part à $\varphi(n)$, d'autre part à la distance de M à $E'_\delta = K_{\delta+1}$.

Je dis qu'un point quelconque N de l'espace n'est intérieur qu'à un nombre limité d'ensembles $I(M)$. En effet, si N était intérieur à une infinité de tels ensembles $I(M)$, soient $M^{(1)}, M^{(2)}, \ldots, M^{(p)}, \ldots$ les centres de ces ensembles, $\delta_1, \delta_2, \ldots, \delta_p, \ldots$ les ordres analogues à δ correspondant à ces divers points, $n_1, n_2, \ldots n_p, \ldots$ leurs rangs dans le premier classement des M en série unilinéaire, et enfin r_p le rayon de $I[M^{(p)}]$. Puisque les n_p sont .distincts, n_p croît indéfiniment avec p, donc $r_p < \varphi(n_p)$ tend vers 0, donc N est point limite des $M^{(p)}$.

Parmi les nombres transfinis δ_p, il y en a au moins un, soit δ, auquel nul autre n'est inférieur. On a $\delta_p \geqslant \delta$ pour toute valeur de p, l'égalité étant réalisée pour au moins une valeur de p. Donc, au moins un point M_δ de E_δ est dans la suite $M^{(p)}$. D'ailleurs E_δ contient E_{δ_p}, donc $M^{(p)}$, quelque soit p. Donc, N est un point limite de E_δ. Mais ceci est impossible, puisque $I(M_\delta)$ contiendrait N et que, par hypothèse $I(M_\delta)$ ne contient aucun point de E'_δ. La condition est donc suffisante.

Soit H un ensemble fermé. Supposons d'abord que H n'ait pas

de point commun avec $K_1 = E'$. Alors, il n'y a évidemment qu'un nombre fini d'ensembles $I(M)$ contenant à leur intérieur au moins un point de H. On voit en effet comme ci-dessus, que si ces points étaient en infinité, chacun de leurs points limites serait sur H, puisqu'il n'y a qu'un nombre limité d'ensembles $I(M)$ dont le rayon surpasse un nombre positif donné. Si donc H est distinct de E' dérivé de E, nous aboutissons à une contradiction.

Plus généralement, *si l'ensemble fermé H est situé sur K_α et s'il n'a pas de point commun avec $K_{\alpha+1}$, il n'existe qu'un nombre limité d'ensembles $I(M)$ contenant à leur intérieur au moins un point de H.* En effet, si $\beta < \alpha$, à tout point M de E_β correspond un ensemble $I(M)$ sans points communs avec H, puisque $I(M)$ n'a pas de point commun avec $E'_\beta = K_{\beta+1}$, qui contient K_α et par suite H. Donc, les seuls points M dont les ensembles $I(M)$ peuvent contenir au moins un point de H sont les points M de E_α. Comme H est sans point commun avec $K_{\alpha+1}$ dérivé de E_α, nous sommes ramenés au premier cas. L'extension du théorème est démontrée.

Voici une application de la proposition ci-dessus à la théorie des fonctions. Désignons par $f(M)$ une fonction des coordonnées $x, y, \ldots u$ d'un point M de l'espace, et par $f(M-M_0)$ la fonction $f(x-x_0, y-y_0, \ldots, u-u_0)$. Soit $f_n(M)$ *une fonction bornée à l'extérieur de toute sphère ayant pour centre l'origine* 0 *des coordonnées, et telle que $|f_n(M)|$ croît indéfiniment quand M tend indifféremment vers* 0 (sans coïncider avec 0). Alors:

La condition nécessaire et suffisante pour qu'il existe des coefficients a_n indépendants de M et tels que la série $a_n f_n(M-M_n)$ soit partout convergente, est que l'ensemble M_n soit clairsemé.

La condition est nécessaire. En effet, si l'ensemble E des points H_n n'est pas clairsemé, supposons donnée une suite quelconque de coefficients a_n. D'après $lim\,|f_n(M)| = \infty$ quand M tend indifféremment vers 0, n restant invariable, il existe une sphère ayant son centre à l'origine et en tout point de laquelle $|f_n(M)| > \dfrac{1}{|a_n|}$. Soit r'_n le rayon de cette sphère. Entourons M_n d'une sphère I'_n de rayon r'_n. L'ensemble M_n n'étant pas clairsemé, il y a des points de l'espace intérieurs à une infinité de sphères I'_n. Pour chacun de ces points N, la série $a_n f_n(N-M_n)$ est divergente comme ayant une infinité de termes supérieurs à 1 en valeur absolue.

La condition est suffisante. En effet, si E est clairsemé, nous pouvons autour de M_n décrire une sphère I_n de centre M_n et de rayon r_n telle que tout point de l'espace ne soit intérieur qu'à un

nombre fini de sphères I_n. Soit, hors de la sphère de centre 0 et de rayon r_n, μ_n le maximum de $|f_n(M)|$. μ_n existe, puisque par hypothèse $|f_n(M)|$ est borné à l'extérieur de toute sphère ayant son centre à l'origine. Soit α_n un nombre quelconque inférieur en module à $\frac{1}{n^2 \mu_n}$. La série $\alpha_n f_n(M-M_n)$ converge en tout point M, comme n'ayant qu'un nombre limité de termes supérieurs en module aux termes de même rangs de la série $\frac{1}{n^2}$.

On montre aisément que *la série* $\alpha_n f_n(M-M_n)$ *converge uniformément sur tout ensemble fermé* H *sans points communs avec* E' *ou plus généralement* sur tout ensemble fermé *contenu dans* K_α *et n'ayant aucun point commun avec* $K_{\alpha+1}$. En effet, il n'y a qu'un nombre limité d'ensembles I_n contenant des points d'un tel ensemble H. Donc, à partir d'un certain rang N, le n^e terme de la série est inférieur à $\frac{1}{n^2}$ en tous les points de H, quelque soit $n > N$.

Supposons que $f_n(M)$ *soit la somme d'une série*

$$u_{n.1}(M) + u_{n.2}(M) + \ldots + u_{n.p}(M) + \ldots$$

uniformément convergente et à termes bornés (*chacun séparément*) *à l'extérieur de toute sphère ayant son centre à l'origine.* Alors, à l'extérieur d'une telle sphère ayant le rayon r_n défini plus haut, les sommes

$$u_{n.p}(M) + u_{n.p+1}(M) + \ldots + u_{n.q}(M)$$

sont, indépendamment de p, de q et de M, bornées en module par un même nombre λ_n. (en particulier, avec $q=p$, $|u_{n.p}(M)| < \lambda_n$). Soit α_n un nombre de module inférieur à $\frac{1}{n^2 \lambda_n}$. Je dis qu'*en ajoutant par colonnes les séries* $\alpha_n f_n(M-M_n)$, *nous obtenons une série*

$$w_1(M) + w_2(M) + \ldots + w_p(M) + \ldots,$$

convergente en tout point M. En effet, on a:

$$w_p(M) = \alpha_1 u_{1.p}(M-M_1) + \alpha_2 u_{2.p}(M-M_2) + \ldots + \alpha_n u_{n.p}(M-M_n) + \ldots$$

La série $w_p(M)$ est convergente puisque, M n'étant intérieur qu'à un nombre limité de sphères I_n, la série $w_p(M)$ n'a qu'un nombre limité de termes supérieurs en valeur absolue à l'inverse du carré de leur rang.

Soit ε un nombre positif. Nous voulons prouver que, M étant choisi, il est possible de déterminer N_0 de façon que $|w_{p+1}(M) + \ldots + w_{p+q}(M)| < \varepsilon$ quelque soit $p > N_0$, et quelque soit q.

Cette relation s'écrit:

$$\left|\alpha_1 \sum_{m=p+1}^{m=p+q} u_{1.m}(M-M_1) + \alpha_2 \sum_{m=p+1}^{m=p+q} u_{2.m}(M-M_2) + \dots + \alpha_n \sum_{m=p+1}^{m=p+q} u_{n.m}(M-M_n) + \dots\right| < \varepsilon.$$

Nous allons même montrer que l'on peut résoudre par $p > N_0$ inégalité

$$\left|\alpha_1 \sum_{m=p+1}^{m=p+q} u_{1.m}(M-M_1)\right| + \dots + \left|\alpha_n \sum_{m=p+1}^{m=p+q} u_{n.m}(M-M_n)\right| + \dots < \varepsilon. \quad (1)$$

Nous divisons les termes de la série du premier membre de (1) en trois catégories.

1° M étant intérieur à un nombre limité (ou nul) de sphères $I(M_n)$, soient $M_{n_1}, M_{n_2}, \dots, M_{n_h}$ les centres de ces sphères. Puisque les séries

$$\sum_{p=1}^{p\infty} u_{n_1.p}(M-M_{n_1}), \quad \sum_{p=1}^{\infty} u_{n_2.p}(M-M_{n_2}), \dots, \sum_{p=1}^{\infty} u_{n_h.p}(M-M_{n_h})$$

sont convergentes au point M, nous pouvons déterminer N_1 de façon que, si $p > N_1$,

$$\left|u_{n_i,p+1}(M-M_{n_i}) + u_{n_i,p+2}(M-M_{n_i}) + \dots + u_{n_i,p+q}(M-M_{n_i})\right| < \frac{\varepsilon}{3h|\alpha_n|}$$

pour $i = 1, 2, \dots, h$, quelque soit q. Les termes $\left|\alpha_{n_i} \sum_{n=p+1}^{n=p+q} u_{n_i.m}(M-M_{n_i})\right|$ ont alors une somme inférieure à $\frac{\varepsilon}{3}$.

2° Soit N' un entier supérieur à $\frac{3}{\varepsilon}$. La série $\sum_{N'+1}^{\infty} \frac{1}{n^2}$ a une somme inférieure à $\frac{1}{N'}$, donc à $\frac{\varepsilon}{3}$. Tous les termes de la série (1) de rangs supérieurs à N' et différents des n_i, ont donc une somme inférieure à $\frac{\varepsilon}{3}$.

3° La série $\sum_{m=1}^{m\infty} u_{n.m}(M)$ étant uniformément convergente pour n fixe et M variable avec dist. $OM > r_n$, nous pouvons déterminer un nombre $N_{2.n}$ tel que, si

$$p > N_{2.n}, \text{ on a } \left|\sum_{m=p+1}^{m=p+q} u_{n.m}(M)\right| < \frac{\varepsilon}{9}\,|\lambda_n|.$$

Donnons à n les valeurs $1, 2, \dots, N'$ distinctes des n_i, les $N_{2.n}$ ont une valeur maximum N_2. D'après $n \neq n_i$, M est extérieur à la sphère I_n de centre M_n et de rayon r_n. Si

$$p > N_2, \text{ on a } \left|\alpha_n \sum_{m=p+1}^{m=p+q} u_{n.m}(M-M_n)\right| < \frac{\varepsilon}{9n^2}.$$

Donc, la somme des termes correspondants à $n \neq n_i$, $n \leqslant N'$ est inférieure, si $p > N_2$, à $\frac{\varepsilon}{9} \sum_1^\infty \frac{1}{n^2} = \frac{\varepsilon}{9} \cdot \frac{\pi^2}{6} < \frac{\varepsilon}{3}$. Donc, si N_0 est le plus grand des deux nombres N_1 et N_2, la condition $p > N_0$ entraîne:

$$| w_{p+1}(M) + \ldots + w_{p+q}(M) | < \varepsilon,$$

quelque soit q. La série $w_p(M)$ est donc partout convergente.

Application. *$\varphi(n)$ étant une fonction positive de l'entier n, jamais croissante,* la série

$$\varphi(1) \sin \theta + \varphi(2) \sin 2\theta + \ldots + \varphi(n) \sin n\theta + \ldots,$$

est convergente quelque soit θ. Soit $f(\theta)$ sa somme. $\theta f(\theta)$ tend vers 0 avec θ. Si la série $n\varphi(n)$ est divergente, $f(\theta)$ n'est pas sommable et $|f(\theta)|$ croit indéfiniment avec $\frac{1}{|\theta|}$. Soient θ_n une suite de valeurs de θ situées sur le segment $(-\pi, +\pi)$ et y formant un *ensemble clairsemé* quelconque.

Il existe alors une suite de nombres positifs ω_n tels que, si $|a_n| < \omega_n$, la série

$$\varphi(1) \sum_{m=1}^{\infty} a_m \sin(\theta - \theta_m) + \ldots + \varphi(n) \sum_{m=1}^{\infty} a_m \sin n(\theta - \theta_m) + \ldots$$

est convergente quelque soit θ. Soit $\Gamma(\theta)$ sa somme.

J'ai défini sous le nom de totalisation un procédé d'intégration de certaines fonctions non sommables. La première condition remplie par les fonctions totalisables, — savoir que l'ensemble H des points d'un ensemble parfait P au voisinage desquels la fonction est non sommable sur P, H est non dense sur P, — cette condition est remplie par toutes les fonctions limites de fonctions continues, puisque, celles-ci étant ponctuellement discontinues, l'ensemble K des points de P au voisinage desquels l'une d'elles est non bornée sur P, K est non dense sur P. K contient évidemment H.

À toute fonction limite de fonctions continues, on peut donc faire correspondre une suite d'ensembles parfaits $P_1, P_2, \ldots, P_\alpha, \ldots$, correspondants aux divers nombres ordinaux des classes I et II. Par définition, si α est de première espèce, P_α est le noyau parfait de l'ensemble fermé constitué par les points de $P_{\alpha-1}$ au voisinage desquels f est non sommable sur $P_{\alpha-1}$. Si α est de seconde espèce, P_α est le plus grand ensemble parfait commun à tous les $P_{\alpha'}$ quand $\alpha' < \alpha$. Si Q_α est l'ensemble des points de P_α au voisinage desquels P_α est de mesure positive (ou épais), $P_{\alpha+1}$ est l'ensemble des points de Q_α au voisinage desquels f est non sommable sur Q_α. Donc, $P_{\alpha+1}$ est non

dense sur Q_α et *a fortiori* sur P_α. Donc, tous les P_α sont nuls à partir d'un certain rang,

Etant donnée inversement une suite quelconque d'ensembles parfaits P_α, telle que 1°. P_α soit contenu dans l'ensemble Q_α des points où P_α est épais, et soit non dense sur Q_α, et que, 2°. si α est de seconde espèce, P_α soit le plus grand ensemble parfait commun à tous les $P_{\alpha'}$ si $\alpha' < \alpha$, il est curieux de constater qu'il est possible de former une série trigonométrique convergente $\Gamma(\theta)$ telle que l'ensemble des points de non sommabilité de $\Gamma(\theta)$ sur le continu ait pour dérivé d'ordre Ω, précisément P_1 et que la suite d'ensembles parfaits relative à $\Gamma(\theta)$ et déterminée par la première opération du calcul totalisant, soit précisément la suite P_α.

En effet, considérons l'ensemble E formé de la réunion des ensembles F_α suivants. F_1 est constitué par les milieux des intervalles contigus à P_1. Pour F_α, nous considérons les intervalles contigus à $P_{\alpha+1}$. Parmi ces intervalles contigus, désignons par i_α ceux qui contiennent des points de Q_α. Puisque $P_{\alpha+1}$, situé sur Q_α, est non dense sur Q_α, tout point de $P_{\alpha+1}$ est limite d'intervalles i_α. Or, sur chaque intervalle i_α, Q_α a une mesure positive, puisque Q_α possède cette propriété au voisinage de chacun de ses points, et qu'il en existe dans i_α. Soit, dans chaque i_α, un point N_α où l'épaisseur de Q_α est égale à 1. La réunion de tous les N_α, pour une valeur donnée de α est un ensemble F_α situé sur Q_α, et possédant un point et un seul dans chacun des contigus i_α de $P_{\alpha+1}$. F_α a pour dérivé $P_{\alpha+1}$. E sera par définition l'ensemble de tous les F_α.

Il est aisé de voir que l'ensemble E_α est formé par tous les F_λ de rangs supérieurs ou égal à α.

E est donc clairsemé puisque, P_α étant nul à partir d'une certaine valeur de α, il en est de même des F_λ et par suite aussi de E_α.

Formons avec les points M_n ou θ_n de E la série trigonométrique $\Gamma(\theta)$ définie plus haut. Pour un segment σ_1 sans points communs avec $F_1 + P_1$, donc situé à une distance positive de E, il n'existe qu'un nombre limité d'intervalles I_n empiétant sur σ_1. La série $\alpha_n f(\theta-\theta_n)$ est donc uniformément convergente sur σ_1. Donc elle est continue et par suite sommable sur σ_1.

Si σ_1 contient un point N_1 et nul point de P_1, soit p le rang du point N_1 dans la suite θ_n. $\Gamma(\theta) - \alpha_p f(\theta-\theta_p)$, est continue sur σ_1. Comme $f(\theta-\theta_p)$ est non sommable autour de θ_p, Γ est non sommable sur σ_1. Donc, les N_1 sont les seuls points de non-sommabilité étrangers à P_1. Comme l'ensemble des points de non-sommabilité est fermé, et que le dérivé des N_1 est P_1, cet ensemble est $\Sigma N_1 + P_1$.

Donc, le premier ensemble parfait dont la considération s'introduit par la première opération du calcul totalisant est P_1.

De même sur tout portion ϖ_α de P_α intérieure à un contigu de $P_{\alpha+1}$, la série $\alpha_n f(\theta-\theta_n)$ est uniformément convergente. ϖ_α est un ensemble parfait qui possède au plus un point de E. Toutes les fonctions $\alpha_n f(\theta-\theta_n)$ sauf une au plus sont sommables sur ϖ_α et leur série est uniformément convergente sur ϖ_α. Donc, f est sommable sur ϖ_α si ϖ_α ne contient aucun point N_α. Si ϖ_α contient un point N_α de E, f est ou non sommable sur ϖ_α en même temps que $f(\theta-\theta_p)$ si p est le rang de N_α dans la suite θ_n. L'épaisseur de Q_α en N_α est 1. Il en résultera généralement et en particulier si $\varphi(n)=\frac{1}{Ln}$, que $f(\theta-\theta_p)$ n'est pas sommable en θ_p. Donc, l'ensemble des points de non-sommabilité de f sur P_α est formé, en dehors de $P_{\alpha+1}$, par F_α. Comme le dérivé de F_α est $P_{\alpha+1}$, la suite d'ensembles parfaits P_α est donc celle que détermine la première opération de la totalisation pour la somme de la série trigonométrique $\Gamma(\theta)$.

Wiskunde. — De Heer L. E. J. Brouwer: „*Over ééneénduidige continue transformaties van oppervlakken in zichzelf*" (Zesde mededeeling).

Natuurkunde. — De Heer H. A. Lorentz biedt eene mededeeling aan van den Heer H. Hulshof: „*Over den partieelen druk der componenten van een mengsel*".

Beide mededeelingen zullen in het volgend Zittingsverslag worden opgenomen.

De vergadering wordt gesloten.

---

6 Juli 1920.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING VAN ZATERDAG 23 APRIL 1920.

DEEL XXVIII.

N°. 10.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.

Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt goedgekeurd.
Ingekomen zijn:

1°. Bericht van de Heeren J. CARDINAAL en C. A. PEKELHARING dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Een missive van Zijne Exc. den Minister van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen dd. 16 April 1920 n°. 1510 afd. K.W. met bericht dat de herbenoeming van de Heeren H. A. LORENTZ en A. F. HOLLEMAN, respectievelijk tot Voorzitter en Onder-Voorzitter der Afdeeling, door H.M. de Koningin is bekrachtigd.

Aangenomen voor kennisgeving.

3°. Een bij renvooi van denzelfden minister dd. 22 April 1920 n°. 1641 afd. K.W. aan de Afdeeling, met verzoek om bericht en raad, doorgezonden request van de redacteuren van het „Nieuw Tijdschrift voor Wiskunde", waarin deze vragen of de Regeering bereid is steun te verleenen aan de uitgave van dit tijdschrift door het nemen voor 's Rijks rekening van een abonnement ten getale van 200 exemplaren, welke dan te distribueeren zouden zijn over de openbare bibliotheken in binnen- en buitenland.

De Voorzitter stelt het request met bijlagen in handen van de Heeren J. C. KAPTEYN, W. H. JULIUS en C. LELY met verzoek om prae-advies, uit te brengen in een volgende vergadering.

Physiologie. — De Heer ZWAARDEMAKER biedt, mede namens den Heer H. ZEEHUISEN, een mededeeling aan over *„Verstuivingselectriciteit van oplossingen van electrolyten".*

Het algemeen resultaat, waartoe de ervaringen omtrent de verstuivingselectriciteit van oplossingen in water tot dusver[1]) geleid hebben, is aldus:

Verzadigde oplossingen.	Lading, door den nevel per c.M³. verstoven vloeistof medegedeeld, in 10^{-10} Coulombs.
Reukstoffen (27, in aantal)	gemiddeld 81 (extremen 300 en 1)
Saponinen (22, oplosbare)	„ 5 („ 16 „ 0)
Antipyretica (9, oplosbare)	„ 4.4 („ 7.5 „ 2 w.)
Alkaloiden (11, oplosbare)	„ 2.9 („ 7.5 „ 0)

Geheel zuiver water geeft geen verstuivingselectriciteit (versch gedistilleerd water), evenmin als Utrechtsch leidingwater. Aangezien in lateren tijd met meer gevoelige opstellingen ook oplossingen van electrolyten een zwakke lading bleken te geven, en deze lading zoowel positief als negatief kan zijn, werden deze aan een nader onderzoek onderworpen. Hiertoe bestond te meer aanleiding, omdat alle bovengenoemde groepen van physiologisch werkzame stoffen enkel positieve lading gaven, die bij voortgaande verdunning zwakker en zwakker werd, terwijl bij nog verdere verdunning elk spoor van lading uitbleef. De sterke positieve lading der stoffen hangt blijkbaar met haar vluchtigheid samen, die zich o. a., zooals vroeger is uiteengezet, door haar geur, den geur van den bij verstuiving gevormden nevel, het afnemen der lading harer oplossingen bij luchtdoorzuiging, het kamferverschijnsel dat vele vertoonen, haar kookpunt enz. openbaart. Bij de zuivere reukstoffen gaat dit zelfs zoover, dat reukkracht en laadvermogen, ook van willekeurig gekozen reukstoffen bij ongeveer overeenkomstigen verdunningsgraad de grens van waarneembaarheid bereiken. Daarenboven hebben de

[1]) Zittingsverslagen van 25 Maart 1916, 27 Mei 1916, 30 Sept. 1916, 23 Febr. 1918, Arch. Neerland. de Physiol. t. 1, p. 347, 1917.

positief ladende stoffen een verlagende werking op de oppervlaktespanning van het grensvlak lucht-water.

Aan de negatieve lading moet een andere oorzaak ten grondslag liggen. De geringe, doch duidelijk negatieve ladingen der geconcentreerde anorganische zoutoplossingen kunnen niet met de vluchtigheid dezer zouten [1]) in verband staan, daar deze laatste, hoewel niet volkomen uit te sluiten, toch uiterst gering is. Uit het bestaan van een overgangspunt tusschen positieve en negatieve ladingen bij de oplossingen van sommige organische zouten, volgt als van zelf, dat wij twee bestanddeelen van tegengesteld teeken moeten aannemen, wier invloed op de overdracht van electriciteit uit de drupjes aan de opvangschijf ongelijk is. Wanneer men, hetgeen voor de hand ligt, de door dissociatie ontstane ionen als de dragers der electriciteit van positief en negatief teeken beschouwt, kan men de drupjes verantwoordelijk stellen, die de ontladingsschijf treffen. Deze nieuwe lading zou zich kunnen superponeeren op de lading, die door de electriciteit van condensatiedrupjes gegeven wordt [2]).

Dat de aanwezigheid van electrolytische ionen in de drupjes een complicatie der nevelelectriciteit moet tot stand brengen, is begrijpelijk genoeg, daar de ervaringen omtrent LENARD's waterval-electriciteit het gewicht van de electrische dubbellaag, die zich dan in de oppervlakte der druppels bevindt, in het licht stelt. Het meest naar buiten treft men een negatief, meer naar binnen een positief laagje aan. In welken zin deze complicatie moet werken, wanneer de drupjes zonder groote kracht tegen de plaat aankomen, is niet te zeggen [3]), maar dat bij zacht neerkomen de invloed der negatieve laag grooter zal blijken dan die der positieve, is te verwachten. Toch moet het aantal ionen in de drupjes niet gering zijn. Wanneer de ionen der oppervlaktelagen bij het neerkomen op de ontladingsschijf aan deze een lading mededeelen, is deze uitwerking waarschijnlijk even groot voor de beide teekens geweest.

De oplossingen van anorganische basen en zuren gaven, voor zoover wij konden nagaan, in geen enkele concentratie een lading.

[1]) C. ZENGHELIS: Ueber die Verdampfung fester Körper bei gewöhnlicher Temperatur. Zeitsch. f. physik. Ch. 50, 219 (1904), 57, 9 en 109 (1907). In geringe mate bleken Ca-sulfaat, Ca-phosphaat en Ca-sulphiet vluchtig.

[2]) Een verband tusschen electrolytische dissociatie en reuk, in den door BACKMAN voor eenige jaren aangegeven zin (toenemen der electrolytische dissociatie zou den reuk terugdringen), bestaat voor het mono-, di- en trichloorazijnzuur stellig niet, zoodat in het terugdringen van den reuk geen reden voor het optreden van electriciteit met negatief teeken kan worden gevonden.

[3]) H. ZWAARDEMAKER en F. HOGEWIND: Verstuivingselectriciteit en watervalelectriciteit. K. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam, 28, 398—407, 25 Oct. 1919.

Onderzocht werden de bases: kaliumhydroxyde, natriumhydroxyde, ammonia liquida en bariumhydroxyde; de zuren: zoutzuur, zwavelzuur, salpeterzuur, phosphorzuur, onderphosphorigzuur, broomwaterstofzuur; alleen het ioodwaterstofzuur maakte een uitzondering[1]). Van het zoutzuur zijn de complete moleculen vluchtig, maar staan zoo laag in de homologe reeks, dat hiervan op zichzelf geen ladingsverschaffing te verwachten is. Het kan ook wel zijn, dat zij in gasvorm een uiterst geringe positieve lading geven, die misschien de negatieve lading van de zacht aanstootende drupjes compenseert.

Onder de organische zuren en zouten troffen wij zoowel ladende als niet-ladende aan.

Tot de eerste rubriek behooren de in water oplosbare vetzuren, in een vroegere mededeeling reeds behandeld[2]). Bij sterkere concentratie vindt men het teeken der lading positief, bij zwakkere negatief, bij een bepaalde concentratie door nul heengaande natuurlijk. Volkomen analoog gedragen zich benzoezuur, salicylzuur en melkzuur.

Bij citroenzuur en hippuurzuur is de lading weliswaar steeds negatief, doch nadert bij de sterkste oplossingen, die bij kamertemperatuur te maken zijn, reeds tot het *overgangspunt*, d. w. z. de negatieve lading begint weer af te nemen. Zoodra het dan ook voor de ammoniakzouten dezer zuren gelukt, nog meer geconcentreerde oplossingen te bereiken, verschijnt er ook een positieve lading. Was de oplosbaarheid van citroenzuur en hippuurzuur nog grooter, dan zou bij deze zuren waarschijnlijk het overgangspunt van de negatieve naar de positieve phase ook zijn bereikt of overschreden. [3])

Bij vergelijking der curven van zoutzuur, chloorammonium, benzoas ammonicus en benzoëzuur verkrijgt men een algemeenen indruk, wanneer men als hulphypothese aanneemt, dat voor het tot stand komen van een lading in de drupjes zelf de invloed van het anion het sterkste is, omdat het zich volgens LENARD het meest aan de oppervlakte bevindt. Het geheel laat zich overzien, wanneer wij aannemen, dat het complete molecuul een positieve lading geeft, vooral dan, wanneer het vluchtig en groot is.

Zoodra treden echter naast de complete moleculen in de vloeistof

---

[1]) Dit zuur gaf een sterke positieve lading en bezat een vrij doordringenden geur; in tegenstelling met HCl en HBr is het zelfs in geconcentreerde oplossing bij inhalatie niet scherp.

[2]) H. ZWAARDEMAKER en H. ZEEHUIZEN: Over het teeken van het ladingsverschijnsel en den bij dit verschijnsel waargenomen invloed van lyotrope reeksen. Kon. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam, 27, p. 75, Juni 1918.

[3]) Ook melkzuur gaf in geconcentreerde oplossing een sterke positieve lading; lactaten stonden ons evenwel niet ter beschikking.

ionen op den voorgrond, dan komt een algebraïsche som tot uitdrukking van een positieve lading, gelijk zooeven bedoeld en een negatieve, welke de anionen aan de oppervlakte der drupjes aanbrengen. Bij toenemende verdunning nadert de algebraïsche som tot nul en wordt dit overgangspunt zelfs overschreden.

Het kation speelt bij dit proces, voorzoover wij thans kunnen nagaan geen rol van eenige beteekenis.

Uit de onder elkander opgestelde graphische voorstellingen blijkt een en ander nader, allereerst de bijzonder kleine negatieve ladingen van de sterke oplossingen van het anorganische zout, dan de opvallende overeenkomst in vorm en intensiteit van de negatieve phasen der ladingen van benzoas natricus en benzoezuur; zoodat zelfs hun overgangspunten nagenoeg samenvallen.

Men kan zich dus denken, dat hoewel de kationen en anionen in deze vloeistoffen gelijkelijk vertegenwoordigd zijn, de laatsten in den zin van Lenard's voorstelling naar de oppervlakte der druppels worden gedreven, zoodat de invloed der anionen grooter is dan die der kationen. Dit naar de oppervlakte komen der moleculen wordt door toevoeging van rietsuiker bevorderd; hierdoor zullen, omdat de positieve en negatieve ionen bijna in dezelfde mate naar buiten gedrongen worden — de positieve iets meer dan de negatieve — alle ladingen versterkt worden. Toevoeging van keukenzout daarentegen verzwakt negatieve ladingen, ja heft ze zelfs op. Zouttoevoeging versterkt klaarblijkelijk alleen de positieve ladingen en oefent daardoor invloed op de algebraïsche som. De lyotrope reeksen gelden merkwaardigerwijze ook voor de daarbij voor den dag komende verzwakkende werkingen.

Dezelfde beschouwingen gelden voor de vroeger behandelde positieve en negatieve ladingsphasen van eenige termen uit de vetzuurreeks: propionzuur, boterzuur, valeriaanzuur en capronzuur. De grootste negatieve ladingen komen bij het capronzuur, de geringste bij het propionzuur voor. Hun positieve ladingen zijn bijzonder intensief, in verband met de omstandigheid, dat wij hier met vluchtige, de oppervlaktespanning verlagende geheele moleculen te doen hebben.

De *positieve ladingen* stellen wij afhankelijk van de lading der condensatiedrupjes — de nevel is geladen van de verstuivingsspits af —, waarvoor de geheele moleculen naar hun vluchtigheid en oppervlakte-activiteit aansprakelijk zijn. De *negatieve ladingen* denken wij ons teweeggebracht door de anionen, die, conform Lenard's hypothese aangaande de watervalelectriciteit, bij het neerkomen der drupjes in de buitenste laagjes van deze in de meerderheid zijn.

Toevoeging van suikermoleculen dringt de opgeloste geheele moleculen, alsmede de ionen van de behandelde stoffen, naar de oppervlakte.

Negatieve lading van eenige anorganische zouten [1]), (in Coulombs $\times 10^{-10}$ per c.M^3. verstoven oplossing).

NAMEN.	Concentraties der oplossingen.				
	3 *n.*	*n.*	0.5 *n.*	0.3 *n.*	0.1 *n.*
Lithium chloride	0.13	0.11	0.10	0.08	0
Na. chloride	0.13	0.10	0.09	0.09	0
K. chloride	0.10	0.087	0.07	0.07	0
Ammonium-chloride	0.096	0.07	0.05	·0	0
K. nitraat	—	0.08	0.055	0.04	0
K. bromide	—	0.09	0.08	0.07	0.05
K. iodide	—	0.09	0.08	0.07	0.04
K. phosphaat	—	0	0.07	0.08	0.08
Na. phosphaat	—	—	—	0.05	0.04
Na. nitraat	—	0.08	0.07	0.04	0
Ammoniumsulfaat	—	0.07	0.07	0.04	0.04

[1]) De overige onderzochte stoffen: kaliumhydroxyde, natriumhydroxyde, ammonia liquida, baryumhydroxyde (basen), zoutzuur, salpeterzuur, zwavelzuur, phosphorzuur, onderphosphorigzuur, broomwaterstofzuur (zuren), kalium- en natriumsulfaat, kaliumrhodanaat, kaliumchloraat, natriumfluoride, natrium-bi-carbonaat, natrium biboraat, magnesiumsulfaat, kaliumpermanganaat (zouten) laden niet.

Physiologie. — De Heer MAGNUS biedt, mede namens den Heer U. G. BIJLSMA, een mededeeling aan over: *„De pharmacologische werking van isoamylhydrocupreine (eukupine) en isoctylhydrocupreine (vuzine)".*

In de laatste jaren zijn voornamelijk drie verbindingen uit een reeks van hydrocupreine-derivaten, welke door MORGENROTH en zijn leerlingen op hun antiseptische werking in vitro en in vivo waren onderzocht, in de therapie ingevoerd. Dezen onderzoekers was n.l. gebleken dat de gealkyleerde hydrocupreine-derivaten sterke antibacterieele werkingen konden ontvouwen, en wel in dien zin, dat ieder lid van deze reeks bepaalde micro-organismen sterker beinvloedde dan andere.

Zoo was het aethylhydrocupreine vooral werkzaam tegen pneumococcen, het isoamylhydrocupreine tegen diphteriebacillen, bacillen van het maligne oedeem en pyogene coccen, het isoctylhydrocupreine tegen bacillen van het maligne oedeem en pyogene coccen nog sterker dan isoamylhydrocupreine (in vitro; in vivo bleek weinig verschil tusschen beide te bestaan). Deze drie stoffen kregen de volgende handelsnamen: aethylhydrocupreine: optochine, isoamylhydrocupreine: eukupine, isoctylhydrocupreine: vuzine.

Zooals met de producten van de chemotherapeutische onderzoekingen tot nog toe vrijwel regelmatig is geschied, werden ook deze drie stoffen bij den zieken of van infectie verdachten mensch aangewend vóórdat door een pharmacologisch onderzoek hun werking op het zoogdier voldoende was nagegaan. Voor wat het optochine betreft zijn deze onderzoekingen later nog gedaan, van eukupine en vuzine was echter nog bijna niets in deze richting bekend. Teneinde in dit gemis voor zoover mogelijk te voorzien, hebben wij de dubbelzoutzure zouten dezer laatste twee stoffen, welke door bemiddeling van Prof. MORGENROTH (Berlijn) tot onze beschikking werden gesteld, aan een pharmacologisch onderzoek onderworpen. Deze proeven zullen weldra elders uitvoerig worden gepubliceerd[1]), thans kunnen hier reeds de uitkomsten in beknopten vorm worden meegedeeld. Daarbij worden met eukupine en vuzine steeds de dubbelzoutzure zouten bedoeld.

---

[1]) Ook voor literatuuropgaven zij naar de uitvoerige publicatie verwezen.

1. De pharmacologische werking van eukupine en vuzine komt (voor zoover onderzocht) grootendeels overeen met die van chinine.

2. Bihydrochloras eukupini is in gedistilleerd water oplosbaar tot 5%, bihydrochloras vuzini tot 1‰ (ook 5% oplossingen zijn weer helder, tusschen deze waarden gelegen concentraties zijn troebel). In physiologische keukenzontoplossing, Ringer- of Tyrode-vloeistof bestaan practisch in iedere concentratie troebelingen.

In serum lost biHCl eukupini op tot 1 : 14000, biHCl vuzini tot 1 : 20000. Worden de oplossingen in serum tot schuimen gebracht, dan verzamelen de beide stoffen zich in grootere concentratie in het schuim, dan in de vloeistof. Veel toegevoegd alkaloiedzout vermindert de schuimvorming.

3. Bij subcutane inspuiting is de doodelijke dosis voor witte muizen per K.G. lichaamsgewicht: van eukupine 300 mgr., van vuzine 200 mgr. Beide stoffen zijn dus subcutaan voor muizen 2 à 3 maal zoo giftig als chinine.

De subcutaan doodelijke dosis voor katten bedraagt per K.G. lichaamsgewicht: van eukupine 25 tot 50 mgr., van vuzine 200 mgr.

4. Bij langzame intravenense inspuiting verschilt de doodelijke dosis per K.G. kat, naar gelang van de concentratie van het alkaloiedzout, en wel bedraagt zij in een 1%-oplossing per K.G. kat: voor eukupine ± 13 mgr., voor vuzine ± 15 mgr.; in 1‰-oplossing per K.G. kat: voor eukupine (in één proef, waarbij vagi intact) 70 mgr.; voor vuzine (vagi intact of doorsneden) 40—120 mgr.

Bij konijnen bleek er verschil te bestaan in intraveneus doodelijke dosis van eukupine (in 1‰-oplossing), naar gelang de Nn. vagi intact of doorsneden waren, en wel bedroeg de doodelijke dosis per K.G. konijn bij intacte vagi ± 13 mgr., bij doorsneden vagi ± 60 mgr. Eukupine blijkt dus bij het konijn een werking op het vaguscentrum te bezitten.

5. Katten sterven na subcutane inspuiting van eukupine en vuzine onder tot het einde toenemende sopor. Groote doses eukupine veroorzaken sterke temperatuurdaling.

6. Subcutane injectie van geconcentreerde oplossingen (5%) der beide alkaloiedzouten veroorzaakt plaatselijke necrose der huid en van het onderhuidsche bindweefsel.

7. Gewasschen schapenbloedlichaampjes werden, gesuspendeerd in Ringer-vloeistof, door eukupine gehaemolyseerd in een gifconcentratie van ± 1 : 5.000, door vuzine in een gifconcentratie van ± 1 : 10.000.

Het aantal roode bloedlichaampjes per mM^3 heeft eenigen invloed op de benoodigde concentratie der alkaloiedzouten.

Bij aanwezigheid van serum is de voor haemolyse noodige concentratie der beide stoffen ± 1 : 1000.

8. Eukupine en vuzine in 1 %-oplossing zetten oxyhaemoglobine om in een bruine kleurstof, welke zoowel in zure als in alkalische oplossing in het absorptie-spectrum bij directe waarneming en bij spectrografische opname een streep vertoont in oranje, onmiddellijk links van *D*, terwijl het violette deel van het spectrum verkort is. De gevormde stof is zeker geen methaemoglobine en geen haematine.

9. Op het kikkerhart aan de Straub-canule werkt eukupine met zekerheid beschadigend in een concentratie van 1 : 50.000 (in Ringer), vuzine bij 1 : 150.000 (in Ringer). Beide stoffen veroorzaken in concentraties van 1 : 10.000 en sterker hartstilstand, eukupine diastolischen, vuzine systolischen stilstand.

Serum en roode bloedlichaampjes verminderen de werking van beide stoffen op het kikkerhart.

De hartspier onttrekt beide stoffen aan hunne oplossingen.

De beschadigingen van het kikkerhart zijn weinig of niet reversibel.

10. Het geisoleerde, volgens Langendorff doorstroomde, zoogdierhart wordt door beide stoffen in concentraties van 1 : 10.000 in Ringer-vloeistof tot systolischen stilstand gebracht.

Oplossing der beide zouten in onverdund zoogdierbloed vermindert hunne werkzaamheid.

De beschadiging van het hart is door uitwasschen met Ringervloeistof vrijwel niet, met bloed slechts weinig te herstellen.

11. Eukupine werkt op de, van het centraal zenuwstelsel gescheiden, perifere vaten van koud- en warmbloedige dieren verwijdend (grensconcentratie 1 : 20.000), vuzine werkt onder dezelfde omstandigheden vernauwend (grensconcentratie 1 : 100.000).

12. Eukupine en vuzine werken meestal vernauwend op de longvaten, chinine en chinidine verwijdend (grensconcentraties ± 1 : 20.000).

13. Eukupine en vuzine toonen bij het volgens Langendorff met Ringer-vloeistof doorstroomde konijnenhart geen duidelijke werking op de coronairvaten. Eukupine werkt bij het volgens Langendorff met bloed doorstroomde kattenhart verwijdend op de kransvaten (vuzine niet onderzocht).

Bij het volgens Dusser de Barenne gewijzigde Starling-praeparaat (hond) veroorzaakte eukupine (1 : 90.000 in bloed) een sterke, vuzine (1 : 60.000 in bloed) een geringere coronairvaatverwijding.

14. Intraveneuse inspuiting van eukupine en vuzine veroorzaakt bij katten en konijnen bloedsdrukdaling. De volgende factoren spelen hierbij een rol:

a. verzwakking van de hartspier;

b. verwijding der coronairvaten (na eukupine sterker dan na vuzine);

c. verwijding der perifere vaten (blijvende na eukupine, voorbijgaande na vuzine);

d. vernauwing der longvaten.

De bloedsdruk keert geheel of gedeeltelijk weer tot de oude hoogte terug door de volgende factoren:

a. vermindering van de concentratie in het bloed;

b. vergrooting van het slagvolume;

c. vernauwing van de perifere vaten na de aanvankelijke verwijding door vuzine.

15. Intravenense inspuiting van vuzine vermindert de bloedsdrukverhoogende werking van intraveneuse adrenaline-inspuitingen; deze blijven tenslotte geheel zonder zichtbaar gevolg.

16. Intraveneuse inspuiting van vuzine vermindert het gevolg van faradische vagusprikkeling op het hart.

17. In de geisoleerde, met onverdund bloed doorstroomde kattenlong veroorzaakt vuzine bronchiaalvernauwing, eukupine, chinine en chinidine veroorzaken verwijding der bronchiën (concentraties ± 1 : 20.000).

18. Eukupine, vuzine en chinine werken op den geisoleerden dunnen darm van kat en konijn bijna steeds remmend, slechts bij uitzondering prikkelend. De werking van chinine is uitwaschbaar, die van eukupine en vuzine niet.

19. Eukupine, vuzine en chinine hadden in onze proeven op den geisoleerden uterus van kat en konijn slechts remmende werking. Nòch de chinine-, noch de eukupine-werking bleken reversibel.

20. Enkupine en vuzine veroorzaken door 1 minuut lange aanwending in 1‰ oplossing op de konijnencornea een voorbijgaande totale anaesthesie. 1% oplossingen beschadigden de cornea sterk.

21. Eukupine en vuzine veroorzaken in een 1‰ oplossing onderbreking der geleiding in de sensibele ischiadicusvezels bij den kikker (locale aanwending).

22. Beide zouten veroorzaken in 1% oplossing totale geleidingsonderbreking in den N. ischiadicus van den kikker (locale aanwending). Deze werking is bij beide stoffen uitwaschbaar.

23. Eukupine en vuzine oefenen, in niet-doodelijke dosis intraveneus ingespoten, geen invloed uit op de ruggemergscentra van konijnen.

24. Eukupine veroorzaakt bij konijnen prikkeling van het vaguscentrum, vuzine heeft bij katten geen invloed op het vaguscentrum. (Vergelijk N°. 4).

25. Beide alkaloiedzouten veroorzaken, bij intraveneuse toediening, prikkeling van het ademcentrum bij katten en konijnen.

26. Doorstrooming van de achterpooten van den kikker in het Laewen-Trendelenburg-praeparaat met oplossingen van eukupine en vuzine in Ringer-vloeistof, veroorzaakt in kleine doses vergroote vermoeibaarheid, in grootere doses verminderde prikkelbaarheid der spieren. De indirecte prikkelbaarheid wordt daarbij sterker beinvloed dan de directe.

Chinine heeft dezelfde werking. Het sterkst werkt vuzine, zwakker eukupine, het zwakst chinine.

In de sterkste concentraties veroorzaken alle drie zouten totale spierstijfheid.

De werking is door uitwasschen met Ringer-vloeistof slechts weinig reversibel, het minst slecht na chinine-vergiftiging.

27. Vuzine veroorzaakt bij het normale konijn, in doses van 50 mgr. per K.G. subcutaan ingespoten, voorbijgaande temperatuurdaling, eukupine daarentegen heeft in deze hoeveelheid geen invloed op de temperatuur van het normale konijn.

28. Bij, door inspuiting van coli-endotoxinen + gedoode bacterium coli veroorzaakte koorts, hebben beide stoffen, evenals chinine in een dosis van 25 mgr. p. Kg. bij het konijn temperatuur-verlagenden invloed.

29. Na subcutane en intramusculaire inspuiting worden eukupine en vuzine slechts zeer langzaam geresorbeerd. Na vier dagen worden nog resten op de plaats van injectie teruggevonden.

Van, in bijna doodelijke dosis, intraveneus ingespoten vuzine wordt na 35 min. nog ongeveer $^1/_7$ deel in het bloed aangetroffen, de rest wordt bijna geheel teruggevonden in hart, lever, nieren, bijnieren, hersenen, ruggemerg en spieren. Na 24 uur zijn nog slechts sporen in deze organen aan te toonen. In de urine werd ook bij deze intraveneuse inspuiting geen vuzine teruggevonden.

Vuzine wordt dus na intraveneuse inspuiting snel vernietigd.

30. In gedefibrineerd bloed verdeelt vuzine zich zoodanig over bloedlichaampjes en serum, dat in de eersten de concentratie 7.7 tot 16.6 maal zoo hoog is als in het laatste.

31. Verschillende organen (hart, lever, spieren) onttrekken in vitro eukupine en vuzine sterk aan hun oplossingen in Tyrodevloeistof.

In vitro was geen vernietiging der beide zouten door de genoemde organen aantoonbaar.

32. Bij kat en konijn kon na subcutane inspuiting van nog juist niet doodelijke doses der beide stoffen, geen der beide alkaloieden in de urine worden aangetoond.

33. De groei van Micrococcus tetragenus in 1 °/₀ glucose-bouillon wordt door eukupine in een concentratie van ± 1 : 150.000, door vuzine in een concentratie van 1 : 300.000 à 1 : 500.000 geremd.

34. De antiseptische werking van oplossingen der beide alkaloiedzouten neemt door enkele dagen bewaren sterk af.

35. Eveneens vermindert de antiseptische werking van beide stoffen door oplossen in physiologische keukenzoutoplossing belangrijk.

36. De aanwezigheid van roode bloedlichaampjes in den vloeibaren voedingsbodem verzwakt de antiseptische werking van eukupine en vuzine.

Utrecht. *Pharmacologisch Instituut der Rijksuniversiteit.*

Palaeontologie. — De Heer L. RUTTEN, correspondent der afdeeling, biedt eene mededeeling aan: *„Over het voorkomen van Halimeda in oudmiocene kustriffen van Oost Borneo".*

Bij de bewerking van de verzamelingen der Siboga-Expeditie is gebleken, welke eene groote verspreiding de kalkige alg Halimeda, uit de orde der Siphoneae, op de kustriffen om de eilanden in het oostelijk deel van onzen archipel heeft. Aan de kusten der Kleine Soendaeilanden, op verschillende plaatsen van de Celebes-kust, om de Aroe- en Kei-eilanden en in den Banda-archipel werd dit organisme aangetroffen [1]).

In verband hiermede is het eigenaardig, dat tot nu toe zoo weinig bekend is geworden over het voorkomen van dit voor fossilisatie geschikte wier in de tertiaire, litorale afzettingen van onzen archipel, die overigens zoo groote overeenstemming met de tegenwoordige kustriffen vertoonen: immers de koralen, lithothamniën en foraminiferen, die in hoofdzaak de recente riffen opbouwen, treft men ook in de tertiaire kustkalksteenen aan.

Voorzoover mij bekend is, heeft slechts R. SCHUBERT [2]) het voorkomen van Halimeda in zeer jonge — waarschijnlijk kwartaire — kalksteenen van Noord- en Midden-Celebes vermeld.

Ook buiten onzen archipel zijn fossiele resten van Halimeda maar zelden aangetroffen. TH. FUCHS [3]) beschreef het eerst ontwijfelbare fossielen uit het eoceen van GREIFENSTEIN; de Halimeda, wier „takjes" als afdruk in zandsteen voorkwamen, zoodat alleen de uitwendige vorm bewaard was, vertoonde groote, habitueele overeenkomst met de nog levende algen. Geringe vormafwijkingen leidden tot het opstellen eener nieuwe, fossiele soort: H. Saportae.

In enkele kalksteenen — „transition rock between miocene and recent" — van Christmas Island, bezuiden Java, werden eveneens sporen van Halimeda gevonden [4]).

[1]) E. S. BARTON. The genus Halimeda. Monographie LX der Siboga Expeditie, 1901.

[2]) R. SCHUBERT. Beitr. z. fossilen Foraminiferenfauna von Celebes. Jahrb. K. K. Geol. Reichsans. Wien. 62. 1912, p. 127—150.

[3]) TH. FUCHS. Ueber eine fossile Halimeda aus dem eocänen Sandstein von Greifenstein. Sitz. Ber. Akad. der Wiss. Wien. Math. Natw. Cl. Abt. I. 103. 1894. p. 200—204.

[4]) CH. W. ANDREWS. A monograph of Christmas Island. 1900, p. 250, 257.

Ten laatste vermeldde J. CHAPMAN [1]) het voorkomen van Halimeda in „Late caenozoic reef rock" van Malikolo, New Hebrides, en beeldde van hier eenen kalksteen af, die bijna geheel uit fragmenten van Halimeda was samengesteld. Op andere plaatsen schijnt Halimeda nooit als gesteentevormer aangetroffen te zijn [2]).

In Europa is dus Halimeda in beslist tertiaire gesteenten aangetroffen, terwijl zij in Oost-Azië en Australië tot nu toe alleen gevonden werd in zeer jonge rifafzettingen, die in het kwartair of op de grens van kwartair en tertiair gevormd zijn.

Voor enkele jaren trof ik in oud miocene mergels, die bewesten Bontang, Oostkust van Borneo, groote verspreiding hebben, kleine, vlakke kalklichaampjes aan, die niet gedetermineerd konden worden. Eenige jaren later zag ik op het kustrif benoorden Wahai, Midden Ceram, „struikjes" van een groen wier, wiens elementen groote overeenkomst met de fossielen van Borneo hadden. De alg van Wahai bleek tot Halimeda Opuntia Lam. te behooren en de fossielen van Bontang bleken alle externe en interne kenmerken van het geslacht te bezitten. Bij het nazoeken van slibmateriaal uit oudmiocene mergels van andere vindplaatsen in Oost-Borneo werden nog meer Halimeda's aangetroffen, schaarsche exemplaren in een oudmiocenen mergel van Sg. Blakin, aan de Westzijde der Balik Papanbaai en zeer talrijke exemplaren in een oligomiocenen mergel uit het brongebied der Sg. Melawan, zuidelijke zijrivier der Sg.

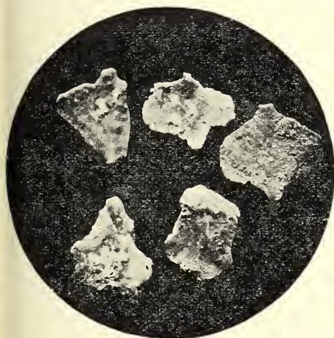


Fig. 1. × 2,2. Halimeda cf. Opuntia Lam. forma triloba.



Fig. 2. × 9 (overlangsche doorsnede). Oudmiocene mergel Bontang.

[1]) J. CHAPMAN. Australasian Fossils. 1914, p. 77.

[2]) E. GARWOOD. On the important part played by calcareous algae at certain geological horizons. The Geol. Magazine. (5). X. 1913. Nos. 10, 11, 12.

Sekoerau, ongeveer 35 KM. benoorden Bontang. Verder in oudmiocenen Miogypsina-mergel, Zuidelijk van de Boengaloen-rivier; in jongmiocenen mergel van Kari Orang en in pliocene mergels van Soengei Boesoe, zuidwestelijk van Bontang. Op al deze vindplaatsen komt Halimeda samen met litorale Foraminiferen en met Koralen voor, waaruit blijkt, dat de groeiplaatsen der oligomiocene algen soortgelijke waren als van de nu nog levende.

Er bestaat geen aanleiding, om de fossiele, indische resten tot een bijzondere soort te brengen. De geïsoleerde kalklichaampjes (fig. 1) vertoonen in grootte en uiterlijken vorm veelal bevredigende overeenstemming met die van H. Opuntia Lam. forma triloba, en ook de inwendige structuur (fig. 2) komt met die van deze soort goed overeen, doordat de centrale thallusbundels zich reeds aan de basis der kalklichaampjes vertakken, en de takken rechtstreeks naar de uiteinden, der soms meer, soms minder duidelijke lobben verloopen [1]).

---

[1]) Vergelijk: E. Askenasy. Algen der Gazelle-Exp. in Die Forschungsreise S. M. S. Gazelle in den Jahren 1874—1876. IV. 1889, p. 11.

Scheikunde. — De Heer F. M. JAEGER doet eene mededeeling: *„Over de Symmetrie der Röntgenogrammen, welke verkregen worden bij Doorstraling van uit kristallijne Lamellen opgebouwde Systemen, en over de Structuur der pseudo-symmetrische Kristallen."*

§ **1.** Gelijk bekend is, hebben SOHNCKE[1]) en MALLARD[2]), naar aanleiding van destijds door NÖRREMBERG en VON REUSCH gedane proefnemingen, het eerst getracht om van de optische eigenschappen van circulair-polariseerende optisch-éénassige kristallen rekenschap te geven op grond van de onderstelling, dat alle zoodanige kristallen eigenlijk slechts oogenschijnlijk hooger-symmetrische vergroeïingen zouden zijn van uiterst dunne, veelal submicroscopische, en zeer talrijke lamellen met lagere kristallografische symmetrie. Deze opvatting is later in vele gevallen langs experimenteelen weg bevestigd gevonden; en evenals bij het in 1869 door VON REUSCH uitgevoerde experiment, waarbij het mogelijk bleek, om het gedrag der met optisch rotatie-vermogen toegeruste éénassige kristallen, loodrecht op de optische as, meer of minder volkomen na te bootsen met behulp van een aantal steeds in denzelfden zin en onder denzelfden hoek regelmatig opeengestapelde *mica*-lamellen, — zoo bleken ook de uit microscopische lamellen opgebouwde, pseudo-symmetrische kristallen in hun algeheele gedrag des te volkomener tot werkelijk tetragonale, trigonale, en hexagonale kristallen te naderen, naarmate de opbouwende lamellen dunner en tevens talrijker waren. Het complex is dan rechts-, of wel links-draaiend, al naar gelang de opeenstapeling der opeenvolgende lamellen plaats gegrepen heeft in den zin van, of tegengesteld aan de bewegingsrichting van de wijzers van een uurwerk.

In den loop der proefnemingen van den heer HAGA en mijzelve over de symmetrie der RÖNTGEN-diffractie-beelden van plaatjes van optisch-éénassige kristallen[3]), werden ook eenige zoodanige, uit lamellen opgebouwde, en door min of meer uitgesproken optische anomalieën gekenmerkte kristallen in den kring van het onderzoek opgenomen; en terwijl bij sommige daarvan, zooals bijv. bij het pseudotetrago-

---

[1]) L. SOHNCKE, Zeits. für Kryst. u. Miner., **19**, 529, (1891).

[2]) E. MALLARD, Ann. des Mines, (**7**), **19**, 256, (1881); *Traité de Cristallographie,* **II**, 262—304, (1881); H. POINCARÉ, *Théorie mathém. de la Lumière,* **II**, 275, (1892).

[3]) Zie o.a.: H. HAGA en F. M. JAEGER, deze Verslagen, **24**, 1407, (1916).

nale *strychnine-sulfaat*, het verkregen RÖNTGEN-beeld eene zóó volmaakte symmetrie vertoonde, dat het van dat van een waar tetragonaal kristal niet te onderscheiden was, werden bij enkele andere kristallen dezer soort, zooals bij die van het racemische *triaethyleendiamine-kobaltibromide* ($+ 3 H_2O$), bij die van het *benzil*, van den *apophylliet*, enz., beelden verkregen, waarin nog slechts één enkel symmetrie-vlak aanwezig was, en die dus uiterlijk de symmetrie van monokliene kristallen, parallel aan een vlak der orthodiagonaalzône, vertoonden. Bij die gelegenheid werd door ons tevens het vermoeden uitgesproken, dat de oorzaak van dit abnormale gedrag zou gelegen kunnen zijn in eene onvolkomen orienteering der lamellen in ééne der overigens gelijkwaardige vergroeïingsrichtingen, welke hetzij in eene geringe draaïing der lamellen in die richting, of in eene tweelingsvorming van enkele dier lamellen zou kunnen bestaan. Steeds zou dan daarbij moeten ondersteld worden, dat zulke bijzonderheden in ééne enkele der vergroeïingsrichtingen om eene of andere reden veelvuldiger waren opgetreden, dan in de overige daarmee gelijkwaardige richtingen.

Om van het gedrag van zulke uit lamellen opgebouwde, pseudosymmetrische kristallen met betrekking tot het verschijnsel der diffractie van RÖNTGEN-stralen een nauwkeuriger beeld te verkrijgen, werd begonnen met na te gaan, hoe de symmetrie der RÖNTGENogrammen, welke met behulp van stelsels van op de bovengenoemde wijze regelmatig opgestapelde *mica*-lamellen verkregen kunnen worden, afhankelijk is van de bijzondere structuur der gebezigde *mica*-complexen.

De daarbij verkregene resultaten, waarover in het volgende bericht wordt, hebben enkele bijzonderheden aan den dag gebracht, die eenerzijds op eene vèrgaande analogie wijzen met de vroeger door den heer HAGA en mij geconstateerde abnormaliteiten; anderzijds moeten de gewonnen ervaringen ten deele tot de overtuiging voeren, dat de voorstellingen van SOHNCKE en MALLARD, althans voor de met een uitsluitend van hunne structuur afhankelijk draaïingsvermogen toegeruste *tetragonale* kristallen, — toch nog niet zonder meer als eene afdoende wijze van verklaring kunnen beschouwd worden. De voor mijn doel noodige fotografieën zijn alle door den heer HAGA in het Natuurkundig Laboratorium der Groningsche Universiteit vervaardigd, wien ik ook op deze plaats nog eens mijn besten dank voor zijne deskundige en welwillende hulp uitspreek.

§ 2. Bij de bedoelde experimenten werd gebruik gemaakt van dunne splijtlamellen van *muscoviet*: $KH_2Al(SiO_4)_3$. Gelijk bekend is,

is dit mineraal monoklien-prismatisch, met de assen-elementen: $a:b:c = 0{,}577:1:2{,}217$, en $\beta = 84°\,55'$; tevens nadert het tot hexagonale symmetrie, en heeft o.a. een prisma-hoek van 120°11′, terwijl er eene uiterst volkomen splijtbaarheid parallel {001} voorhanden is, welke het prepareeren van zeer dunne lamellen buitengewoon vergemakkelijkt. Het optische assenvlak staat bij deze *mica*-soort loodrecht op het kristallografische symmetrie-vlak (010); bovendien staat de eerste bissectrix bijna loodrecht op het splijtvlak, terwijl ook de dispersie ($\varrho > v$) in karakter weinig van die van een rhombisch kristal verschilt. De dubbelbreking is zeer sterk (0,038), en negatief.

Vooreerst werd nu, met behulp van eene enkele, circa 0,32 m.M. dikke splijtlamel, het RÖNTGENogram verkregen, dat in fig. 1 op Plaat I is afgebeeld, terwijl tevens in de tekstfiguur 1 eene stereographische projectie van dit zeer fraaie en uit talrijke vlekken opgebouwde diffractie-beeld is weergegeven. Het vertoont de gewone bilateriale symmetrie der monokliene kristallen parallel aan {001} of {100}; bij nadere beschouwing zijn daarin bovendien de drie richtingen duidelijk te onderscheiden, welke elkaar onder bijna 60° snijden, en die in verband staan met de zoogenaamde slagfiguur. Ook de richting van het optische assenvlak is daarin door eene reeks van talrijke kleinere vlekken gemakkelijk te herkennen, in eene richting, loodrecht op het symmetrievlak van het buigingsbeeld.

§ 3. In de tweede plaats werden nu op dezelfde wijze een viertal preparaten onderzocht, welke uit rechts-, resp. links-opeengestapelde *muscoviet*-lamellen bestonden, die elkaar hetzij onder hoeken van 60°, of van 45°, kruisten. De lamellen waren in deze vier complexen zóó uit het *muscoviet*-kristal gesneden, dat hunne lengte-richting parallel was aan het optische assenvlak van den *muscoviet*, zoodat dus het geometrische symmetrie-vlak van elke lamel evenwijdig was aan hare kortste ribbe. Het centrale gedeelte der uit onder 60° kruisende lamellen opgebouwde complexen vertoonde in convergent gepolariseerd licht tusschen gekruiste nicols het bijna volledige assenbeeld van een optisch-éénassig kristal met circulair-polarisatie; bij de complexen met onder 45° rechts- of links-gekruiste lamellen was slechts één donkere, in het centrum van het beeld onderbroken, balk zichtbaar, terwijl ook de ringen nog eene eenigzins spiralig verloopende insnoering in de onmiddellijke nabijheid van den donkeren balk vertoonden. Overigens varieerde het optische gedrag in alle azimuthen van het preparaat slechts onbeteekenend, en in alle gevallen overal geheel geleidelijk. De verkregen RÖNTGENbeelden zijn,

in den juisten stand met betrekking tot de foto van fig. 1, op Plaat I weergegeven in de fig. 2 en 3, terwijl de tekstfiguren

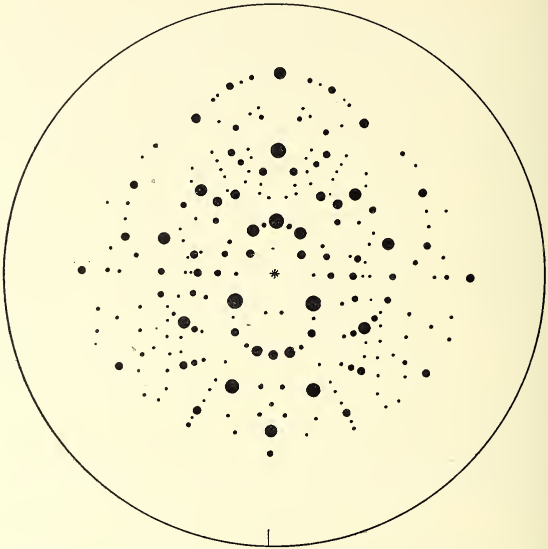


Fig. 1. Stereografische Projectie van het RÖNTGENogram van eene *muscoviet*-lamel, parallel aan {001}.

2^a en 2^b, resp. 3^a en 3^b stereographische projectie's voorstellen, welke eveneens direct op deze buigingsbeelden betrekking hebben. Bij alle proefnemingen was de belichtingsduur twee uren.

Vooreerst dient hier opgemerkt te worden, dat de buigingsbeelden van de overeenkomstige rechts-, en linksdraaiende complexen steeds geheel *identiek* bevonden werden.

Dit resultaat is in overeenstemming met de centrisch-symmetrische geaardheid der RÖNTGENstraling, en ook met het vroeger door ons gevonden overeenkomstige feit van de identiteit der diffractiebeelden van rechts-, en linksdraaiende kristallen eener zelfde soort, zooals die bij *kwarts*, *natriumchloraat*, en andere objecten kon worden aangetoond.

Ten tweede valt op te merken, dat de normale RÖNTGENbeelden van fig. 2*a* en 3*a* eene volledige *hexagonale*, resp. *octogonale* symmetrie vertoonen, en blijkbaar uit de *zes*-, resp. *acht*-malige herhaling van

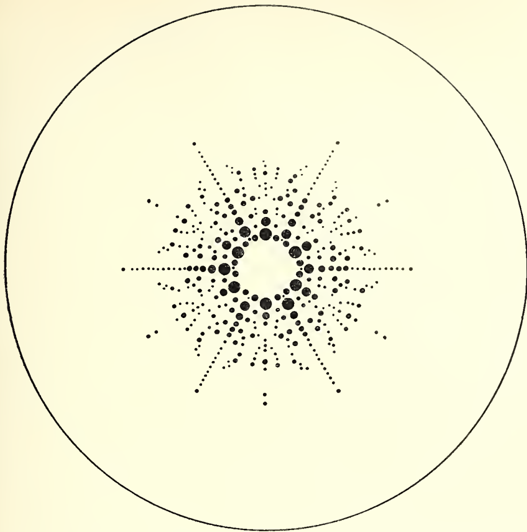


Fig. 2*a*. Stereografische Projectie van het normale Buigingsbeeld van een rechts- of linksdraaïend Complex van elkaar onder 60° kruisende *mica*-lamellen.

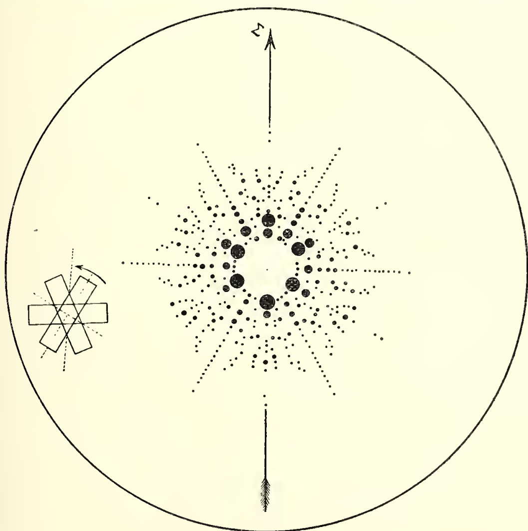


Fig. 2*b*. Stereografische Projectie van het abnormale Buigingsbeeld van een dergelijk Complex van *mica*-lamellen.

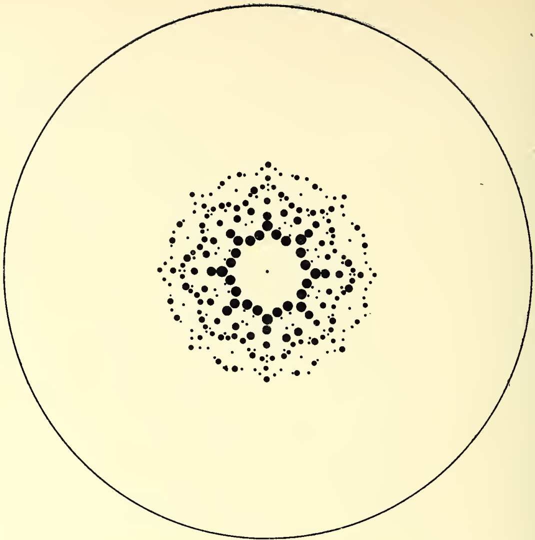


Fig. 3*a*. Stereografische Projectie van het normale Buigingsbeeld van een rechts- of linksdraaïend Complex van elkaar onder 45° kruisende *mica*-lamellen.

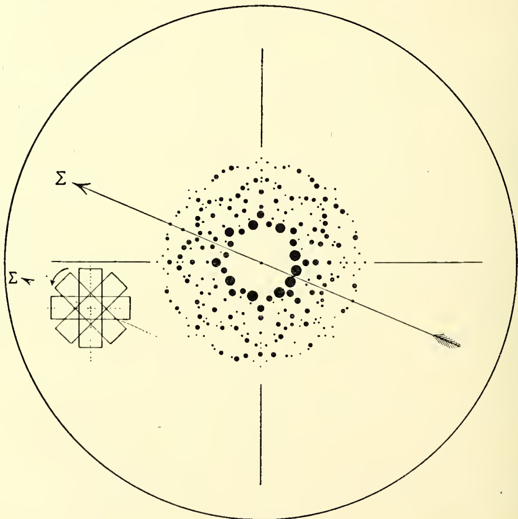


Fig. 3*b*. Stereografische Projectie van het abnormale Buigingsbeeld van een dergelijk Complex van elkaar onder 45° kruisende lamellen.

een bepaald patroon bestaan; de bouw van dit meermalen herhaalde patroon is echter merkwaardiger wijze bij het hexagonale beeld anders dan in het geval van het octogonale beeld, ondanks de omstandigheid, dat de absorptie der RÖNTGENstralen bij *mica*-lamellen van zóó geringe dikte geene noemenswaardige beteekenis kan hebben. Blijkbaar toch is de bijzondere aard dier patronen hier afhankelijk van de wijze, waarop de uit de bovenste lamel uittredende secundaire straling bij den doorgang door de daarop volgende lamel beïnvloed wordt; eene beïnvloeding, die schijnt te varieeren met de grootte van den hoek, waaronder twee opeenvolgende lamellen elkaar kruisen [1]). De hier vastgestelde structuur van het diffractie-beeld als die van een patroon, dat een zeker aantal malen, gelijk aan het volle aantal der gesuperponeerde lamellen in één vollen rondgang (hier dus 6, resp. 8 malen), herhaald wordt, — werd eveneens bij alle andere combinatie's teruggevonden; deze structuur is voor zulke diffractie-beelden van lamellaire complexen blijkbaar als de *normale* te beschouwen.

Op grond van de ervaringen in deze en andere gevallen gewonnen, kan men derhalve wel algemeen zeggen: *Wanneer het centrale gedeelte van een uit monokliene, loodrecht op het kristallografische symmetrie-vlak gesneden lamellen opgebouwd, regelmatig complex, doorstraald wordt met* RÖNTGEN*stralen, dan zal, als de hoek waaronder twee opeenvolgende lamellen elkaar kruisen gelijk is aan* $\frac{2\pi}{n}$, *het aldus verkregen normale diffractie-beeld eene n-tallige symmetrie bezitten, en dus bestaan uit eene n-malige herhaling van een zelfde vlekkenpatroon. De beelden van de aldus mogelijke rechts- en linksdraaiende complexen zijn steeds gelijk.*

§ 4. Hieruit blijkt nu reeds dadelijk, dat met optisch rotatievermogen toegeruste pseudo-*tetragonale* kristallen, voor zoover ze niet uit eene met eigen moleculair draaïingsvermogen begiftigde

---

[1]) Over de veranderingen van het RÖNTGENbeeld bij den doorgang der afgebogen stralen door één, dáár echter *identiek* geöriënteerd plaatje der zelfde stof, zie men o.a.: R. GLOCKER, Ann. der Physik, (4), 47, 577, (1915).

Wij zijn thans bezig met eene systematische onderzoeking van de wijzigingen, die volgens onze in het bovenstaande beschreven ervaringen, het diffractie-beeld van eene lamel schijnt te ondergaan, wanneer de secundaire stralen vervolgens eene tweede lamel passeeren, die ten opzichte der eerste over zekeren hoek φ gedraaid is. Dat er bij dit verschijnsel geen sprake kan zijn van louter superpositie's der beelden, schijnt alreeds te moeten volgen uit het onmiddellijk in het oog vallende feit, dat vele der buitenste en over de gansche plaat verspreide, intensieve vlekken van de figuur 1, welke toch *op dezelfde schaal* geteekend is als de figuren 2—7, in deze laatste beelden, zooals bijv. reeds in het relatief eenvoudige geval van fig. 4, geheel en al ontbreken.

stofsoort bestaan, *niet* op deze wijze kunnen zijn opgebouwd. Wanneer toch de opbouwende lamellen eens niet monoklien, doch geheel asymmetrisch waren, dan is het licht in te zien, dat bij eene zoodanige opstapeling weliswaar de in fig. 3*a* nog aanwezige symmetrie-vlakken in het diffractie-beeld zouden ontbreken, maar dat dan toch in elk geval de *n*-tallige symmetrie-as aanwezig zou zijn. Het beeld zou dus, ook zelfs in dat algemeenste geval, althans eene *acht*tallige symmetrie-as moeten bezitten, welke echter kristallografisch *on*mogelijk is, en die dan ook bij de diffractie-beelden van tetragonale kristallen *nooit* door ons werd waargenomen. De buigingsbeelden van eenige optisch-actieve, pseudo-tetragonale kristalsoort [1]), of bijv. die van optisch-inactief pseudo-tetragonaal *ferrocyaankalium*, vertoonen in hun meest volledigen en ongestoorden vorm steeds eene hoogstens *vier*tallige symmetrie-as, evenals dat bij alle, tot dusverre onderzochte, *ware* tetragonale kristallen het geval was. Zulk eene *vier*tallige hoofd-as

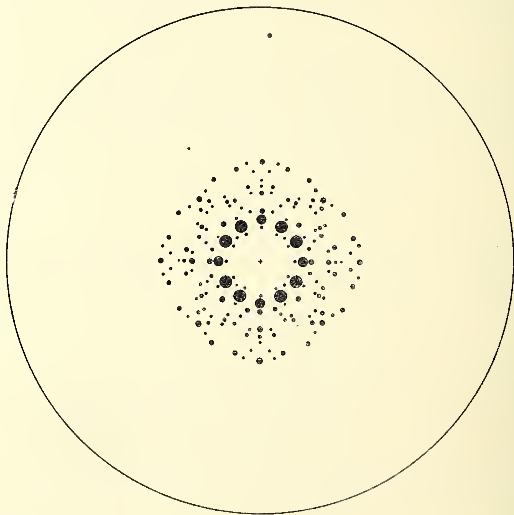


Fig. 4. Stereografische Projectie van het RÖNTGENogram van een *muscoviet*-complex met elkaar onder 90° kruisende Lamellen.

[1]) Zie het beeld voor *strychnine-sulfaat* in: F. M. JAEGER, *Lectures on the Principle of Symmetry and its Application in all natural Sciences*, 2e druk, Amsterdam, (1920), pag. 194, 195. Hier heeft echter de opbouwende molecuulsoort óók in oplossing een eigen rotatie-vermogen.

M. JAEGER, OVER DE SYMMETRIE DER RÖNTGENOGRAMMEN, DIE VERKREGEN WORDEN BIJ DOORSTRALING VAN UIT KRISTAL-LAMELLEN OPGEBOUWDE SYSTEMEN, EN OVER DE STRUCTUUR DER PSEUDO-SYMMETRISCHE KRISTALLEN.



Fig. 1.
Röntgenogram eener enkele Muscoviet-lamel, parallel aan (001).

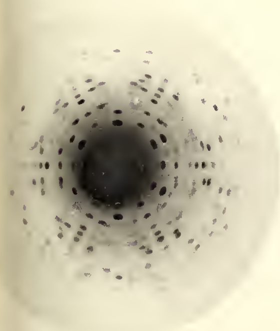


Fig. 2.
Rö[...]nogram van een systeem van onder 60° gekruiste Lamellen van Muscoviet.

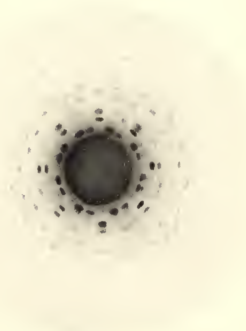


Fig. 3.
Röntgenogram van een systeem van onder 45° gekruiste Lamellen van Muscoviet.

Heliotypie, Van Leer, Amsterdam

in het diffractie-beeld ontstaat echter alleen bij zulke complexen van lamellen, wanneer deze daarin niet onder 45°, doch onder 90° gekruist zijn, zooals bewezen wordt door het in stereografische projectie in fig. 4 weergegeven diffractie-beeld, dat door ons met behulp van een zorgvuldig geconstrueerd *mica*-complex verkregen werd, waarin de *muscoviet*-lamellen elkaar loodrecht kruisten (fig. 4). Wanneer dus pseudo-tetragonale kristallen al uit elkaar kruisende lamellen bestaan, dan kùnnen deze slechts hoeken van 90° met elkaar insluiten. Maar de theorie der optische superpositie leert nu [1]), — en de experimenten van NÖRREMBERG en anderen zijn daarmede in feitelijke overeenstemming, — dat eene combinatie van zulke elkaar onder 90° kruisende lamellen *nimmer* het optreden van eene optische rotatie in het kristal tengevolge kan hebben. De onderstelling van zulk eene structuur is dus slechts gewettigd voor pseudo-tetragonale kristallen *zonder* draaïngsvermogen, en daarmede vervalt de geheele verklaringsmogelijkheid volgens MALLARD's hypothese voor het rotatie-vermogen van werkelijk optisch-actieve pseudo-tetragonale kristallen, voorzooverre nl. hunne chemische moleculen zèlve *geen* draaïngsvermogen bezitten. Voor dèze soort van objecten, zooals bijv. voor het pseudotetragonale *aethyleendiamine-sulfaat,* zal dus in elk concreet geval naar eene andere verklaringswijze moeten worden omgezien.

§ 5. Bij eene nadere beschouwing der oorspronkelijke fotografische beelden, verkregen met behulp van de hexagonale en tetragonale combinaties, aan welke de projectie-figuren $2a$ en $3a$ beantwoorden, bleek het, dat weliswaar de ligging der vlekken geheel met die van de normale beelden $2a$ en $3a$ overeenstemde, maar dat er eene duidelijke en streng wettelijke *abnormaliteit in de intensiteitsverdeeling der vlekken* erkenbaar was, zoodat gelijkwaardige vlekken in het beeld niet meer dezelfde intensiteit hadden. Vooral bij de vlak nabij het centrum gelegene, zeer intensieve vlekken, was dit verschijnsel opvallend duidelijk. Nader onderzoek leerde, dat de verdeeling der intensiteiten in beide beelden was, zooals ze in de figuren $2b$ en $3b$ is weergegeven, en dat die intensiteitsverdeeling symmetrisch was naar slechts één enkel vlak. Dat deze abnormaliteit niet afhankelijk is van den stand van het preparaat ten opzichte van het vlak der antikathode, of ten opzichte der stralenbron in het algemeen, werd aangetoond, door het preparaat eerst bij de proef in een bepaalden stand te plaatsen en het dan in zijn eigen vlak over zekeren hoek,

[1]) In 1906 heeft Prof. LORENTZ de thorie der optische verschijnselen in zulke stelsels van gesuperponeerde lamellen nogmaals ontwikkeld. Zijne bevindingen stemmen in hoofdzaak met die van MALLARD overeen.

bijv. over 45°, te draaien. Het bedoelde symmetrie-vlak in het fotografisch beeld, in de figuren 2*b* en 3*b* door Σ aangeduid, bleek dan op de nieuwe foto over denzelfden hoek te zijn meegedraaid. De oorzaak der onregelmatigheid moest dus wel in het preparaat zèlf gelegen zijn; en opmerkelijk is dan de sterke analogie van de hier gevonden anomalie met die, welke wij vroeger bij sommige pseudo-symmetrische kristallen hebben aangetroffen, waar wij ook, zoo bijv. bij het *rac. triaethyleendiamine-kobaltibromide*, bij het *benzil*, enz., — in plaats van de verwachte symmetrie van het RÖNTGEN-beeld, eene zulke naar één enkel symmetrie-vlak, waarnamen.

Het eenige verschil, tusschen beide gevallen is, dat bij de vroeger onderzochte preparaten, ook tal van vlekken geheel en al ontbraken, — wier intensiteit dus tot nul gereduceerd was, — en dat die bilaterale symmetrie dààr dus quantitatief in sterkere mate in het oog viel dan bij onze, uit een beperkt aantal makroscopische lamellen opgebouwde complexen. Dat het de bijzondere eigenschappen der preparaten zijn, die zulke anomalieën bepalen, blijkt ook uit het feit, dat het onder omstandigheden gelukt, bij zulke pseudo-symmetrische kristallen individuen te vinden, die volkomen normale beelden leveren; zoo b.v. werden van *ferrocyaankalium* weliswaar meestal naar slechts één vlak symmetrische beelden waargenomen, doch ook werd een preparaat gevonden, welks RÖNTGEN-beeld eene duidelijke en volledige tetragonale symmetrie vertoonde. En terwijl wij bij een oogenschijnlijk onberispelijk plaatje van het pseudo-trigonale mineraal *benitoiet* [1]), loodrecht op de optische as, indertijd een naar slechts één enkel vlak symmetrisch diffractie-beeld verkregen, gelukte het later aan RINNE [2]), om van datzelfde mineraal een volledig trigonaal beeld te verkrijgen, enz.

Verder bleek, dat de richting van dit symmetrie-vlak in het RÖNTGEN-beeld, zoowel bij het *mica*-complex met onder 60° gekruiste lamellen, als bij dat, welks lamellen 45° met elkander insloten, volkomen analoog was; en wel, dat *de stand ervan in beide gevallen samenviel met de bissectrix van den hoek tusschen twee opeenvolgende lamellen van het complex.* Aangezien een optisch en microscopisch onderzoek van het preparaat in die richtingen geen enkele abnormaliteit ervan aan het licht bracht, moest daaruit wel volgen, dat de oorzaak van het verschijnsel in eenige bijzonderheid bij de rangschikking der lamellen gezocht moest worden.

Bij de hexagonale mica-combinatie nu is het het gemakkelijkst, om eene verklaring van het verschijnsel te geven, en wel op de volgende wijze.

[1]) F. M. JAEGER en H. HAGA, deze Verslagen, **23**, (1915), p. 1293.

[2]) F. RINNE, Centralblatt für Mineralogie, (1919), p. 193—201.

Bij de vervaardiging van zulke *mica*-complexen was het tot dusverre alleen het doel, om het optische effect van deze combinaties: de schijnbare éénassigheid en de draaïing van het polarisatie-vlak, te demonstreeren. Aangezien nu bij elke splijtlamel de optische orienteering slechts onbeteekenend van die van een rhombisch kristal loodrecht op de eerste bissectrix afwijkt, was het voor den vervaardiger tot dusverre geheel onverschillig, of hij de lamellen op elkaar plaatste in den stand, waarin hij ze uit het *mica*-kristal sneed, dan wel of hij zulk eene lamel eens toevallig draaide over 180° om eene as loodrecht op het vlak van het plaatje. Het optische effect van den geheelen stapel wordt toch daardoor niet merkbaar gewijzigd. Maar zulk eene verwisseling van rechts en links, en van voor en achter in het lamelletje, is nu voor de intensiteitsverdeeling der vlekken in het met RÖNTGENstralen verkregen diffractie-beeld geenszins meer onverschillig. Immers de *muscoviet* heeft eene *monokliene* moleculair structuur; de intensiteits-verdeeling der vlekken in een RÖNTGENogram van eene lamel parallel aan {001} bijv., is dus steeds links en rechts van het optische assenvlak *verschillend*. En het is dan duidelijk, dat eene verwisseling van de beide zijden van eene lamel op de bovengenoemde wijze, wel degelijk invloed zal moeten hebben op de symmetrie van de verdeeling der intensiteiten van de buigingsvlekken, zooals die in het fotografische beeld, met behulp van het volledige complex verkregen, tenslotte tot uitdrukking zal komen.

Nummert men de lamellen van eene hexade van 1 tot 6, en neemt men het bij de bovengenoemde preparaten aanwezige geval in aanmerking, dat de lengte-richting der lamellen loodrecht staat op de richting van het geometrische symmetrie-vlak der kristalstructuur, dan zal, als men nu bij het opeenstapelen der zes lamellen onder hoeken van 60° eerst de lamellen 1 tot 5 in den *juisten* stand neemt, doch N°. 6 over 180° in haar eigen vlak draait om eene as loodrecht op het splijtvlak, de aldus verkregen hexade een diffractie-beeld moeten opleveren, bij hetwelk de intensiteitsverdeeling der vlekken niet langer naar zes vlakken symmetrisch is, doch waarbij er maar één zulk een symmetrie-vlak is, n.l. dàt hetwelk juist den hoek tusschen de gesuperponeerde lamellenparen: (1—4), en (2—5), middendoor deelt, en dat dus loodrecht zal staan op de lengterichting van het lamellenpaar: (3—6). Aan de hand van schematische figuren, waarin de intensiteitsverdeeling der vlekken, zooals die door éene enkele lamel bepaald wordt, meer in het bijzonder in het oog gevat wordt, laat zich het symmetrie-karakter dier verdeeling met niet te groote bezwaren systematisch afleiden.

Bij het vervaardigen van het preparaat is er natuurlijk zeker wel eens zulk een omdraaïing van eenige lamel geschied, aangezien toch de preparateur voor zijn doel in het geheel niet op het verhinderen van die omdraaïing behoefde te letten, en hij dus zijne uitgespleten lamellen op kon nemen, zooals ze toevalligerwijze vóór hem lagen. Natuurlijk, dat er óók kans is, dat hij *twee* lamellen verkeerd legt, of *drie*, en dat men dus dient na te gaan, wat dáárvan, en ook van andere combinatie-mogelijkheden der zes lamellen, het gevolg is voor het diffractiebeeld. Meer dan de combinaties met twee en drie gedraaïde lamellen, behoeft men bij zulk een onderzoek niet onder het oog te zien, daar toch het verkeerd leggen van bijv. *vier* lamellen, op hetzelfde neerkomt als het omwisselen van *twee*, dat van *vijf* lamellen op hetzelfde als het omdraaien van *ééne* lamel, enz.; die gevallen zijn dus reeds onder de voor *één*, *twee* en *drie* omwisselingen afgeleide mogelijkheden begrepen.

Nader onderzoek leert nu, dat voor eene combinatie van *zes muscoviet*-lamellen er *drie* soorten van diffractie-beelden kunnen ontstaan, n.l. òf *normale* hexagonale beelden (N), òf zulke, die symmetrisch zijn naar een vlak, dat den hoek tusschen twee opeenvolgende lamellen halveert (diagonaal-symmetrisch; D) òf zulke die symmetrisch zijn naar een vlak, dat de richting van een der lamellen zelf heeft (lamellair-symmetrisch; L). Is er *één* der zes plaatjes verwisseld, dan zijn er *zes* mogelijke gevallen; zijn er *twee* van de zes gedraaid, dan zijn er *vijftien* mogelijke gevallen; en als er *drie* lamellen over 180° gedraaid worden, dan zijn er *twintig* mogelijke gevallen te onderscheiden. In de eerstgenoemde 6 gevallen zijn alleen beelden met de symmetrie D mogelijk, — dezelfde die wij ook in fig. 2*b* aantroffen; in het geval, dat er *twee* lamellen worden omgewisseld zijn er *drie* combinaties, die een zuiver *hexagonaal*, normaal beeld leveren; voorts *zes* combinaties, die diagonaal-symmetrische beelden D, en *zes* combinaties, die lamellair-symmetrische beelden L zullen opleveren. Wanneer er eindelijk *drie* lamellen verkeerd geplaatst zijn, dan zijn er *twee* combinaties, die normale, doch thans *trigonaal*-symmetrische beelden opleveren, en *achttien* combinaties die diagonaal-symmetrische diffractie-beelden zullen geven. (Zie de tabel op de volgende bladzijde.).

Het blijkt dus, dat een willekeurig en zonder bepaalde voorzorgen geconstrueerd complex van *mica*-lamellen, welks samenstellende plaatjes elkaar onder 60° kruisen, *nimmer* een geheel asymmetrisch diffractie-beeld zal opleveren, en dat de kans op het aantreffen van een diagonaal-symmetrisch beeld, zooals dat o.a. bij deze gelegenheid gevonden werd (fig. 2*b*), verreweg het grootst is; geen

Overzicht der mogelijke diffractie-beelden bij kruising der lamellen onder 60°.			
	Als 1 lamel gedraaid is:	Als 2 lamellen gedraaid zijn:	Als 3 lamellen gedraaid zijn:
Aantal mogelijke combinaties:	6	15	20
Normale beelden *N*:	Geene.	3 (hexag.).	2 (trigon.).
Asymmetrische beelden:	Geene.	Geene.	Geene.
Diag. symm. beelden *D*:	6.	6.	18.
Lamell. symm. beeld. *L*:	Geene.	6.	Geene.

wonder dus, dat juist dèze symmetrie bij het hier onderzochte preparaat aangetroffen werd.

Hetzelfde kan men nu ook trachten te doen voor *mica*-complexen als in fig. 3*a* en 3*b* beschouwd, waarin de lamellen dus hoeken van 45° met elkaar insluiten. Aangezien er echter in zulk een complex steeds lamellen zijn, die loodrecht staan op, of samenvallen mèt de richting van het geometrische symmetrie-vlak in eene der acht lamellen, zoo zal het omwisselen van éene enkele lamel nooit het geval van fig. 3*b* kunnen opleveren, maar hoogstens tot eene lamellair-symmetrische verdeeling der vlekken-intensiteit van het diffractiebeeld kunnen voeren. Op dezelfde wijze als boven, blijkt dan het volgende overzicht der hier mogelijke gevallen [1]) te kunnen worden gegeven:

Overzicht der mogelijke diffractie-beelden bij kruising der lamellen onder 45°.				
	Als 1 lamel gedraaid is:	Als 2 lamellen gedraaid zijn:	Als 3 lamellen gedraaid zijn:	Als 4 lamellen gedraaid zijn:
Aantal mogelijke combinaties:	8	28	56	70
Normale beelden *N*:	Geene.	4 (octog.).	Geene.	6 (octog.).
Asymmetrische beelden:	Geene.	Geene.	16.	Geene.
Diag. symm. beelden *D*:	Geene.	16.	Geene.	48.
Lamell symm. beeld. *L*:	8.	8.	40.	16.

[1]) Dr. A. Šimek was zoo vriendelijk nog eens het aantal dezer mogelijke combinaties te controleeren, voor welke moeite hem ook bij dezen onze beste dank betuigd wordt.

Bij draaïing van *twee* lamellen is de kans op een beeld als in fig. 3*b* het grootst, en bij draaïing van *vier* lamellen al héél groot; overigens zijn de kansen voor de bilateraal-symmetrische beelden *D* en *L* hier zoowat van dezelfde orde.

§ **6**. Wij hebben uit een *muscoviet*-kristal nog een aantal preparaten laten vervaardigen, waarbij de juiste orienteering der lamellen wel degelijk nauwlettend in acht genomen werd. Vooreerst eene rechts-, en eene linksdraaiende combinatie, waarbij de lamellen onder 120° gekruist waren, terwijl tegen eene wenteling der lamellen over 180° om eene as, loodrecht op het plaatje, nauwkeurig werd gewaakt.

Opgemerkt zij, dat in deze en de volgende preparaten, de lengterichting der lamellen evenwijdig was aan het geometrische symmetrievlak van den *muscoviet*, — tegengesteld dus als bij de preparaten van fig. 2 en 3. Aldus kon een normaal beeld met eene drietallige hoofd-as en drie symmetrie-vlakken verwacht worden. Ofschoon de verkregen RÖNTGEN-beelden tengevolge van het niet geheel homogene materiaal niet voor reproductie geschikt waren, zoo bleek deze gevolgtrekking hier thans volkomen te worden bewaarheid. Eene, overigens

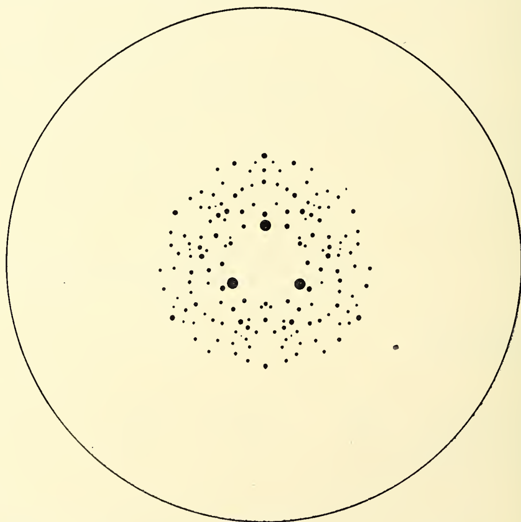


Fig. 5. Stereografische Projectie (schematisch) van het RÖNTGENogram van rechts- en linksdraaiende *mica*-complexen, met lamellen, onder 120° gekruist.

slechts schematische stereografische projectie van de verkregen diffractiebeelden, die ook hier weer voor de rechts-, en voor de links-draaiende combinatie identiek bevonden werden, is in fig. 5 weergegeven.

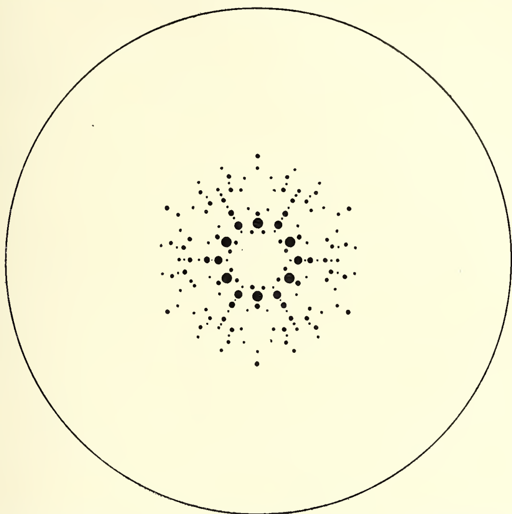


Fig. 6. Stereografische Projectie (schematisch) van de RÖNTGENogrammen van twee *mica*-complexen, wier lamellen onder 60° en 120° op de hieronder beschreven wijze gekruist waren.

Ten slotte geeft fig. 6 de stereografische projectie (schematisch) weer, van de twee buigingsbeelden welke verkregen werden met twee verschillende *muscoviet*-combinatie's, bij welke de opeenvolgende lamellen respectievelijk hoeken van 60° en 120° met elkaar maakten; doch terwijl bij de eerste combinatie elke omdraaïing der opeenvolgende lamellen zorgvuldig werd vermeden, werd bij het tweede preparaat elke volgende lamel ten opzichte van de onmiddellijk voorafgaande over 180° gedraaid om eene as, loodrecht staande op het splijtvlak. Het is licht in te zien, dat op deze wijze de symmetrie der diffractie-beelden tenslotte toch dezelfde, en deze beelden ook gelijk georiënteerd moeten zijn. Ook dit besluit wordt hier door het experiment bevestigd gevonden: beide beelden vertoonen eene *zes*-tallige hoofd-as, met zes daardoor heengaande symmetrie-vlakken.

§ 7. Na het voorgaande kan er wel geen redelijke twijfel meer zijn aan de principieele juistheid van onze vroegere opvatting, dat

de bij pseudo-symmetrische éénassige kristallen door ons waargenomen anomalieën in de met behulp van RÖNTGENstralen verkregen diffractiebeelden dier kristallen, inderdaad in eene dergelijke eenvoudige omwisseling van de oorspronkelijke ligging der opbouwende lamellen hun grond vinden. Dergelijke draaïingen nu kunnen geschieden in het geval van tweelingsvormingen tusschen die lamellen, wanneer slechts de draaïings-as of tweelings-as der lamellen-combinatie i. c. *geen* eigenlijk symmetrie-element van de kristal-structuur der lamellen is; hoogstens mag zij in dat geval eene as van pseudo-symmetrie zijn. Het is niet onwaarschijnlijk, dat dus ten slotte *submicroscopische tweelingsvorming* tusschen de lamellaire structuur-eenheden van het pseudo-symmetrische éénassige kristal, als de diepere oorzaak der waargenomen anomalieën te beschouwen is. Echter is dan tòch nog weer de vraag te stellen: wáárom zulk een proces zich in ééne richting talrijker malen afspeelt dan in de andere, daarmede gelijkwaardige vergroeïingsrichtingen? En toch moet die vraag gesteld worden, waar men bij zulke kristallen niet, zooals hier, met een *relatief klein* aantal gesuperponeerde lamellen in elke richting te doen heeft, maar juist met een *enorm groot* aantal daarvan. Het ware denkbaar, dat bepaalde invloeden tijdens de kristalvorming zulk eene richtende en preferentieele werking in dit opzicht hadden; doch van welken aard die omstandigheden zijn, — daaromtrent laat zich hier op dit oogenblik nog niet veel zekers zeggen. Eene bijzondere omstandigheid daarbij zou misschien dáárin kunnen gelegen zijn, dat de warmte-ontwikkeling tijdens het kristalliseeren het ontstaan van concentratie-, en convectie-stroomingin in de omringende oplossing veroorzaakt, waardoor dus in de richting dier stroomingen eene verandering van de viscositeit der moederloog optreedt. Zooals bekend is, speelt toch de graad der viscositeit eener oplossing geene onbelangrijke rol bij het optreden van tweelingskristallen, en wel in dièr voege, dat zulk eene vorming van tweelingsstructuren in het algemeen bevorderd wordt door eene grootere viscositeit der moederloog. Het is niet onmogelijk, dat iets van dien aard ook de sterkere tweelingsvorming der submicroscopische lamelletjes in eenige bepaalde richting, in de hand werkt. Wellicht dat systematische studiën over de kristallisatie-verschijnselen bij de vorming van zulke pseudo-symmetrische kristallen onder verschillend gekozen uitwendige omstandigheden, eenmaal meer licht in dit opzicht zullen kunnen brengen.

Laboratorium voor Anorganische en Fysische Chemie der Rijks-Universiteit te Groningen.

April 1920.

Physiologie. — De Heer HIJMANS V. D. BERGH biedt, mede namens den Heer P. MULLER, eene mededeeling aan: „*Over het Serumlipochroom*". (Tweede mededeeling).

In 1890 heeft VON NOORDEN een eigenaardige kleur der huid beschreven [1]), die hij bij lijders aan suikerziekte had waargenomen, en waaraan hij den naam xanthose gaf. In 1904 bracht v. NOORDEN deze waarneming in herinnering [2]). Aanvankelijk meende hij, dat de kleurstof, die de xanthose teweegbrengt, een omzettingsproduct is van de haemoglobine. Later kwam hij daarop terug en verklaarde hij, dat de aard van het pigment nog onbekend is.

Intusschen hadden wij [3]) in 1913 zonder v. NOORDEN's mededeelingen te kennen, bij verschillende personen, in het bijzonder bij lijders aan suikerziekte, maar ook wel bij andere menschen, dezelfde oranje-achtige kleur waargenomen. Daarbij bleek ons dit koloriet altijd vergezeld te gaan van eene verhooging van het serum-lipochroom. Zoo goed als zeker mocht worden aangenomen, dat deze eigenaardige kleur, die geen andere is dan v. NOORDEN's xanthose, van den meer dan normalen lipochroomrijkdom van het bloed afhankelijk is. Sindsdien zijn er verschillende mededeelingen over dit onderwerp verschenen. PALMER [4]) en zijne medewerkers toonden aan, dat bij runderen het carotine van bloedserum, lichaamsvet en melkvet, bij hoenderen het xanthophyll van bloedserum, lichaamsvet en eidooier, afkomstig zijn van de met het voedsel opgenomen plantaardige carotinoïeden. Ook Duitsche onderzoekers hebben den laatsten tijd op het verband tusschen het serum-lipochroom bij den mensch en het voedsel-lipochroom gewezen.

In 1913 en 1914 heeft de Heer BERG in het Laboratorium der Kliniek te Groningen niet gepubliceerde onderzoekingen verricht, die eveneens de afhankelijkheid van het serum-lipochroom van dat der gebruikte voedingsmiddelen aantoonden.

De gevolgtrekkingen, waartoe de Heer BERG kwam, zijn:

1°. Het lipochroomgehalte van het bloed hangt af van dat der voeding. Het verminderde (proeven op den Heer BERG zelf) sterk, na

---

[1]) Handb. d. Pathol. d. Stoffwechsels, II, 290.

[2]) Internat. Dermatol. Congress, Berlin, 1904.

[3]) Deutsch. Arch. f. klin. Mediz. 1913, blz. 540.

[4]) Journ. biol. Chem. 1914, 1915, 1916, 1919.

een voeding gedurende 10 dagen uitsluitend met afgeroomde melk, ongekleurd meel en rijst. Na een voeding met gemengde kost en veel eieren steeg het lipochroomgehalte tot een hoogere waarde dan vóór het begin der proef.

2°. Kippen hebben een hoog serum-lipochroomgehalte. Door hen eenigen tijd op lipochroom-arm dieet te zetten, verdwijnt het lipochroom geheel uit hun serum.

3°. Koeien, die in de weide grazen, geven melk, die veel rijker is aan lipochroom dan bij stalvoeding (verwantschap van de kleurstoffen van het gras met die van het bloedserum). Ook het bloedserum van deze runderen bevat meer lipochroom dan dat van stalkoeien.

Deze conclusies komen geheel overeen met de bevindingen van Palmer.

Bij de voortzetting van ons onderzoek, bleek het noodig den lipochroomrijkdom van bloedserum, plantendeelen en dierlijke weefsels quantitatief te kunnen bepalen of althans te schatten. Wij trachtten ons doel te bereiken langs colorimetrischen weg.

Als vergelijkingsvloeistof gebruikten wij eene 1/24 °/₀ oplossing van kalium-bichromaat in water, terwijl het lipochroom steeds in aetherische oplossing onderzocht werd. Het is noodzakelijk voor dergelijke quantitatieve schattingen steeds eenzelfde oplosmiddel te gebruiken, aangezien de kleur eener zelfde hoeveelheid van een bepaald lipochroom in verschillende oplosmiddelen (bijvoorb. aether en zwavelkoolstof) zeer verschillend is.

De bepaling van het lipochroomgehalte van bloedserum geschiedt als volgt:

1 of 2 cc. serum worden neergeslagen met een gelijke hoeveelheid 96 °/₀ alcohol. De vloeistof wordt gecentrifugeerd, het neerslag uitgetrokken met 1 resp. 2 cc. aether. Men verkrijgt aldus een (onzuivere) lipochroomoplossing in aether van dezelfde concentratie als in het oorspronkelijke serum.

Bij hoog gehalte wordt het neerslag nog eens met een gelijke hoeveelheid aether uitgetrokken, waarna het afgelezen gehalte met 2 moet worden vermenigvuldigd.

Bij hoog gehalte aan bilirubine wordt het aetherisch extract gewasschen met enkele druppels zeer verdunde natronloog.

Vergeleken werd met de kalium-bichromaat-oplossing met behulp van den colorimeter van Hellige.

Het lipochroomgehalte van plantendeelen en van dierlijke weefsels werd aldus bepaald.

Plantendeelen werden met alcohol gekookt, daarna in een mortier

met alcohol en aether tot kleurloos extract gewreven. Het extract wordt gefiltreerd, daarna door watertoevoeging de kleurstof in aether overgebracht. Andere plantenkleurstoffen blijven bij deze bewerking in de onderste verdund-alcoholische laag. Deze onderste laag wordt, zoo noodig, nog met aether geëxtraheerd, de aetherische extracten door voorzichtig indampen gebracht op een behoorlijke intensiteit van kleur. Door enkele druppels absoluten alcohol verkrijgt men een helder aetherisch extract. Hiervan wordt gemeten volume en tint. Heeft men a gr. plantendeelen, b cm.^{3} extract, met een tint van c % van den standaard, dan wordt het gehalte $\frac{c \, x \, b}{100 \, a}$. De tint wordt dus berekend, alsof men 1 gr. stof volledig extraheerde tot 1 cc. aetherisch extract, en dan geeft het gehalte aan, hoeveel malen deze tint sterker is dan onze standaard-tint.

Dierlijke weefsels worden fijngesneden en verdeeld in 2 porties. Van één gedeelte wordt een waterbepaling verricht, door met gedroogd zeezand op het waterbad of in de droogstoof (105°) tot constant gewicht te drogen.

Het tweede gedeelte wordt gewreven met alcohol en aether en hiervan, evenals bij de planten, het gehalte bepaald. Het gehalte van dierlijke weefsels werd gewoonlijk bepaald op 1 gr. droge stof. Bij vet komt een vetbepaling in de plaats van een waterbepaling. Hierbij wordt dus het gehalte berekend op 1 gr. zuiver vet.

De bepaling van het lipochroomgehalte van carotine-achtig en xanthophyll-achtig pigment in eenige plantendeelen gaf het volgende resultaat (de gevonden waarden beteekenen hoeveelheden pigment op 100 grm. vochtige stof, de kleurstof opgelost in 100 cm.^{3} aether) (Zie tabel I).

De bij deze bepalingen gevolgde methode is slechts ruw. In de oplossingen bevinden zich naast het pigment allerlei onzuiverheden. Bovendien, als het onderzoek van kleine hoeveelheden grondstof uitgaat, zullen geringe hoeveelheden lipochroom aan de waarneming ontsnappen. Vinden wij, uitgaande van 10 cm. koeienserum 3 carotine en 0 xanthophyll, dan is het heel wel mogelijk, dat bij het verwerken van groote hoeveelheden serum nog sporen xanthophyll kunnen worden aangetoond.

Bij deze bepalingen hebben wij ondersteld, dat de beide groepen lipochroom (carotine en xanthophyll) in gelijke concentratie een gelijke kleur en kleurintensiteit hebben, en dat deze bij verdunning regelmatig afneemt. Volgens de onderzoekingen van WILLSTÄTTER is deze onderstelling niet juist. Bij de groote verdunningen, die wij gebruikten, meenden wij de gemaakte fout te mogen verwaarloozen.

TABEL I.

	xanthophyll	carotine	totaal
salade.	2.9	0.76	3.66
worteltjes	0.0	2.5	2.5
spinazie.	15.3	4.4	19.7
eidooier	27.5	0.0	27.5
wit van ei	0.0	0.0	0.0
runderserum	0.0	3.0	3.0
hoenderserum.	3.0	0.0	3.0
rijst	?	?	spoor
wit brood	spoor	spoor	0.3
bruin brood	spoor	spoor	0.27
gewone melk	0.0	0.9	0.9
karnemelk (zelf gekarnd) . .	0.0	spoor	0.01—0.02
boter	0.0	2.1	2.1
rundvleesch (mager)	0.0	0.08	0.08
„ (vet).	0.0	0.16	0.16
aardappelen	?	?	0.2—0.5
bloemkool	?	?	0.3
mais	6.7	1.6	8.3
bieten.	0.0	0.0	0.0

De gevonden waarden zijn gemiddelden, de waarden bij verschillende monsters eener zelfde stof loopen dikwijls sterk uiteen.

Gelijk in de vorige mededeeling reeds werd gezegd, verstaan we onder carotine en xanthophyll de pigmenten, die een grootere affiniteit hebben, hetzij voor petroleumaether, hetzij voor methylalcohol, wel wetende, dat verschillende stoffen in elk dezer beide groepen kunnen zijn begrepen.

Om nu den invloed der voeding op het serumlipochroom na te gaan, bepaalden wij bij een twaalftal menschen het gehalte aan dit pigment eerst bij het gebruik van de gewone, gemengde ziekenhuiskost, vervolgens een tweede maal, nadat gedurende 14 dagen een dieet was gebruikt zeer rijk aan groenten en eieren. De volgende tabel II geeft een overzicht over de verkregen uitkomsten.

TABEL II.

	gewone kost	lipochroom-rijke kost		gewone kost	lipochroom-rijke kost
R.	0.25	1.08	Kn.	0.19	0.70
v. H.	0.17	0.45	v. B.	0.41	0.92
Kr.	0.42	1.34	Kr.	0.8	1.24
J.	0.34	0.86	Be.	0.52	0.74
v. E.	0.21	0.54	J.	0.2	0.96
I.	0.16	0.65	H.	0.08	0.4
N.	0.21	0.42	dezelfde		0.56 na verdere 2 weken

Uit deze tabel blijkt, dat een lipochroom-rijk voedsel aanleiding geeft tot een nu eens aanzienlijke, dan weder minder sterke vermeerdering van het serumlipochroom. De groote bezwaren, die aan een contrôle van het voedsel-gebruik bij patienten op een gemeenschappelijke zaal in den weg staan, is oorzaak, dat een nauwkeurige bepaling van het binnengekregen lipochroom niet kon plaats hebben, en dat wij ons met eene benadering moesten tevreden stellen.

Vergelijkt men deze cijfers met die, welke bij diabeteslijders werden verkregen, dan blijkt de voeding voor de hooge waarden bij deze ziekte wellicht wel verantwoordelijk te kunnen worden gesteld. (Zie tabel III).

Hiermede is in overeenstemming, dat somtijds bij lijders aan suikerziekte normale waarden worden gevonden; anderzijds de waarneming, dat een patient, niet lijdende aan suikerziekte, maar die gewoon was 7 eieren per dag te gebruiken, een serum-lipochroomgehalte bezat van 0.9.

Zoowel bij het gebruik van veel eieren (xanthophyll) als bij gebruik van veel wortelen (carotine) ging het lipochroomgehalte

TABEL III.

Serum-lipochroom bij eenige lijders aan suikerziekte.

1.	1.3	4.	0.82	7.	0.7	10.	0.72	13.	0.95
2.	0.9	5.	0.95	8.	1.9	11.	1.3	14.	0.75
3.	0.54	6.	0.8	9.	0.85	12.	0.9	15.	0.45

omhoog. De mensch is dus, gelijk ook verder zal blijken, in staat beide pigmenten uit het voedsel op te nemen, hierin verschillende van de koe, die uitsluitend carotine en van de kip, die uitsluitend xanthophyll opneemt.

Het onderzoek had tot dusver aangetoond, dat bij gebruik van een voeding met veel carotinoïeden het lipochroomgehalte van het bloedserum vrij snel stijgt, en dat het betrekkelijk spoedig daalt bij eene voeding, die arm is aan deze pigmenten. Wij wenschen verder te onderzoeken, hoe het gesteld is met het lipochroomgehalte van andere organen dan het bloed.

Tabel IV geeft hierop een voorloopig antwoord.

De studie dezer tabel veroorlooft eenige gevolgtrekkingen:

1. Het lipochroomgehalte der verschillende weefsels is zeer verschillend. Het bloed is het armste aan dit pigment, ook als men zijne hoeveelheid op droge stof berekent, waarbij het watergehalte van het bloed op ongeveer 80 °/₀ mag worden aangenomen. Het rijkste aan lipochroom is de bijnier; dan volgt gewoonlijk de lever (in enkele gevallen bevatte het vet meer pigment dan de lever), dan vet en milt. Van deze laatste bevat nu eens het vet dan de milt meer kleurstof.

De groote lipochroomrijkdom van bijnier en lever bewijst, dat deze organen hunne kleurstof niet eenvoudig danken aan het deponeeren van het gekleurde lichaamsvet in hun weefsel. Er moet een electieve affiniteit van deze weefsels voor het lipochroom bestaan.

2. Op een enkele uitzondering na (No. 6) werden ook in die gevallen, waar in het bloed geen lipochroom kon worden aangetoond, in de organen toch belangrijke hoeveelheden pigment aangetroffen. Om een enkel voorbeeld te noemen: bij patient No. 40, bestond een vrij hooge waarde voor de bijnier, terwijl het bloed vrij was van pigment. In andere gevallen (bv. No. 3) vindt men in alle weefsels lage waarden, in geval 6 zelfs nagenoeg niets. Er valt geen enkele regel te ontdekken in de verhoudingen van het lipochroomgehalte der verschillende weefsels.

Volgens de gegevens, die ons thans ten dienste staan, moet een geringe lipochroomwaarde van het bloed in de eerste plaats worden toegeschreven aan het gebruik van lipochroomarm voedsel. Aangezien wij dikwijls naast lage bloedpigmentwaarden, normale of hooge orgaan-waarden vinden, volgt hieruit, dat deze organen (in het bijzonder lever en bijnier) bij gebrek aan lipochroomrijk voedsel, de kleurstof hardnekkig vasthouden.

TABEL IV.

geslacht	leeftijd	diagnose	Lipochroomgehalte in bloed-serum	vet (vochtig)	vet (droge stof)	bijnier (droog)	lever (droog)	milt (droog)
♂	54 jr	appendicitis, multiple absc. in de lever.	0.38	1.5	2.0	19.0		
♀	8 „	meningitis t. b. c.	0	1.1	1.3	10.0		
♂	53 „	cirrhosis hepat. Laënnec. insuff. mitral.	0 07	1.2	3.5	1.1		
♂	51 „	acute myeloblasten leukaemie.	0.11	1.3	1.9	19.5		
♂	10 „	endocarditis acuta.	0.12	1.7	2.2	12.8		
♀	8 „	t. b. c. pulmon.	0	0	0	0		
♂	52 „	aortitis, stenosis ost. aortae, insufficientia mitr.	0.09	1.3	2.4	28		
♂	15 „	peritonitis tuberculosa.	0	1.5	3.9	7.3		
♀	?	?	0.23	2.1	3.4	3.9		
♀	2½ „	t. b. c. pulmon.	?	1 8	?	11.5		
♀	81 „	myodegeneratio cordis.	0.14	2.7	4.3	22		
♀	61 „	nephrolithiasis, spondylitis sanata.	0.04	2.1	?	11.6		
♀	62 „	insuffic. aortae, tabes dorsalis.	0.11	3.7	7.0	20		
♀	?	t. b. c. pulmon.	0.12	2.9	5.2	?	3.5	3.7
♀	24 „	volvulus, peritonitis.	?	3.5	4.7	41	10	14
♂	?	diabetes.	0 18	0.9	4.8	8.3	8	5.4
♀	?	carcinoma ventriculi.	0.14	10	13.6	29	8.6	1.1
?	?	coma diabeticum, paranephritis.	?	2	2.2	28	13	9
♂	?	t. b. c. pulmon.	?	2	?	18	?	1.3
♂	?	sepsis, nephritis parenchymatosa.	?	3	4.2	31	6	1.2
♀	?	t. b. c. pulmon.	?	3	?	7	?	1.6
?	?	atrophische levercirrhose sepsis.	?	3.7	8.0	32	14.6	5
♂	?	diabetes, nephritis.	?	3.7	5.5	56	14.8	14
♂	?	aleukaemische leukaemie acuta) (aleukia).	?	2.6	3.6	52	12	2
♂	?	nephritis chron., sepsis.	?	1.3	2.0	10.5	3 4	0.7
♂	?	t. b. c. pulmon.	?	2.1	4.0	9.6	4.4	1.1
♂	?	pneumonia crouposa.	?	10	42	34	8	3
♀	?	t. b. c. pulmon.	?	7.6	11.4	23	5	1.8
♀	?	diabetes.	?	4.2	7.5	29	10.5	6.3
♀	?	diabetes.	?	3	?	14	4.4	?
♀	?	gangraena pulmonum.	?	1.3	?	8	6.1	1.5
♂	?	pleuritis tuberc., arteriosclerosis.	?	?	?	22.6	3.2	0
♂	?	t. b c pulmon.	?	3 4	5.4	10	2.2	1.2
♀	25 „	phthisis.	0	22.5	?	20.6	9	2.3
♂	65 „	tuberc. peritonei.	0	1.5	1.8	27	8.4	1.9
♀	80 „	pneumonia crouposa.	0 18	6.7	?	27	10	3.1
♂	56 „	pneumonie.	0.55	5.4	?	25	22	3.5
♂	11 „	long absces.	0.14	2.2	3.0	17	8	2.2
♀	42 „	ulcus ventriculi.	0	?	6.0	38	9.7	5.5
♀	13 „	phthisis.	0	?	13.0	14.5	10	4.1
♀	54 „	carcin. uteri	0	?	3.0	17.5	7.5	2.7
♂	?	(Foetus).	?	?	?	spoor!	0.9	0
♀	?	(Foetus).	?	0	0	+	+	spoor

3. Het is niet mogelijk een verband te vinden tusschen den aard der ziekten en den lipochroomrijkdom van bloed of weefsels. De hooge waarden bij diabetes vinden (vermoedelijk niet geheel) hunne verklaring in de eigenaardige voeding.

4. De stijging van den pigmentspiegel in het bloed bij lipochroomrijke voeding, de daling bij pigmentarme voeding veroorlooft te besluiten, dat het organisme deze kleurstoffen uitsluitend of althans hoofdzakelijk aan het plantenrijk ontleent (eventueel indirect door het gebruik van dierlijk voedsel, dat de aanwezigheid van deze lipochromen evenzeer aan het plantenrijk dankt). Bij de voeding neemt het bloed deze pigmenten op, en deponeert ze in de weefsels. Wat deze er mede doen, is tot dusver nog volmaakt onbekend. Het zou kunnen zijn, dat vet, lever, bijnier en milt deze pigmenten tot in het oneindige opstapelen. Maar dit lijkt niet waarschijnlijk; in dat geval toch zouden bij oudere personen, in aanmerking genomen de aanzienlijke hoeveelheden die dagelijks worden opgenomen, de lipochroommassa's in de weefsels tot onbegrijpelijk hooge waarden moeten stijgen. Wij hebben onze waarnemingen, zoover de gegevens bekend waren, naar den leeftijd gerangschikt. Het aantal gevallen is te klein om er veel uit te besluiten. Maar toch mag voorloopig wellicht de gevolgtrekking worden gemaakt, dat in het algemeen kinderen beneden de 10 jaren lagere waarden hebben dan oudere menschen. Een regelmatige stijging met den leeftijd valt echter niet te ontdekken, en er is geen sprake van, dat op ouderen leeftijd opvallend hooge waarden worden gevonden.

Men is dus gedwongen aan te nemen, dat het lipochrome pigment op een of andere wijze het lichaam verlaat, of dat het wordt omgezet. Indien het pigment daarbij zijn kleur of oplosbaarheid in alcohol en aether kwijt raakt, kunnen wij het, voorloopig althans, niet verder vervolgen. Het is mogelijk, dat het afgebroken wordt, in een kleurlooze modificatie overgaat, of door oxydatie (gelijk onder den invloed van het licht geschiedt) zijn kleur inboet.

Het is ons tot dusver niet gelukt lipochrome pigmenten in de urine of in de gal aan te toonen.

Geologie. — De Heer MOLENGRAAFF biedt eene mededeeling aan van den Heer H. A. BROUWER over: *„Breuken en verschuivingen nabij de oppervlakte van bewegende geantiklinalen.”* I.

(Mede aangeboden door den Heer MARTIN).

Bij bergvormende bewegingen plooien in het algemeen de lagen op grootere diepte, ze breken nabij de oppervlakte. In de hooge ketengebergten der continenten, zooals Alpen en Himalaja, die reeds zeer langen tijd aan erodeerende invloeden zijn blootgesteld, omdat ze reeds lang boven zee zijn verheven, is het ondere plooiingsverschijnsel volledig ontbloot en is de anatomische bouw in hare groote lijnen en in de kleinste details zichtbaar geworden. Omgekeerd heeft bij de modelleering der uitwendige grootvormen van het gebergte de erosie sinds lang een overwegenden invloed naast bergvormende bewegingen verkregen; terwijl de richting der eerste dalbodems nog van de vormen der eerste boven zee verrijzende geantiklinalen afhankelijk was, zijn sindsdien deze vormen door de gezamenlijke werking van bergvorming en erosie langen tijd beinvloed, waarbij het verband tusschen de groote lijnen der tektoniek en de vorm der oppervlakte steeds meer is verdwenen. Waar echter de gebergten uit diepe zeeën omhoogrijzen en eerst veel korteren tijd aan erodeerende invloeden zijn blootgesteld, wordt de uitwendige vorm niet in de eerste plaats door de erosie, maar wel door de bergvorming zelve beheerscht. In tegenstelling met de ketengebergten der continenten heeft hier de erosie van de tertiaire bergvorming in hoofdzaak nog slechts onvoldoende belaste lagen blootgelegd, van een „herrliche Entblöszung des anatomischen Baues des Gebirges” [1]) is hier geen sprake. Maar omgekeerd is de thans zichtbare uitwendige vorm van het Alpengebergte slechts „eine Ruinenbildung”, terwijl in de jonge gebergten der diepe zeeën de groote lijnen van de jongste phase der bergvorming zeer duidelijk in de vormen aan de oppervlakte tot uiting komen, hetgeen in het volgende zal worden aangetoond.

---

[1]) ALB. HEIM. Geologie der Schweiz. Band II, Lief. 1, 1919, blz. 72.

Ontstaan der breuken.

Het ontstaan der breuken houdt verband met het optreden van rek- of drukkrachten, met de breukvorming kan verschuiving gepaard gaan. Zonder verschuiving wordt een verlenging van de geantiklinaalas door gapende breuken, dus door beweging loodrecht op de breukvlakken, bereikt, met verschuiving zonder gaping wordt een verlenging bereikt door beweging evenwijdig aan breukvlakken, die scheef op de geantiklinaalas moeten staan. Verkorting van den geantiklinaal is mogelijk door verschuiving langs niet gapende breukvlakken, welke niet loodrecht op de geantiklinaalas staan. Soortgelijke verhoudingen zijn geldend voor een verlenging of verkorting der doorsnede van het geantiklinaaloppervlak met een vlak loodrecht op de geantiklinaalas.

In het geval van min of meer vrije horizontale beweging zal een verlenging der geantiklinalen nabij de oppervlakte tot uiting kunnen komen door vorming van transversaal of diagonaal gerichte breuken, die gapend kunnen zijn of (en) waarlangs verschuiving kan plaats vinden. Elke willekeurige stand der breukvlakken is mogelijk; behalve door de verdeeling van richting en snelheid der beweging wordt de stand der breukvlakken door tal van oorzaken beheerscht, b.v. door gelaagdheid, samenstelling en verbreiding der gesteenten nabij de oppervlakte. Het zijn echter vooral de min of meer horizontaal gerichte transversaalverschuivingen, de gapende transversaalbreuken, de min of meer vertikaal gerichte longitudinaalverschuivingen en de gapende longitudinaalbreuken, welke het morphologische beeld der aardoppervlakte in de eerste plaats beheerschen, indien we de plaatselijke gebieden met sterke welving der geantiklinaalassen buiten beschouwing laten. Onbelangrijke en verschillend gerichte breuken zullen, afhankelijk van het karakter der gesteenten, overal nabij de oppervlakte van bewegende geantiklinalen kunnen voorkomen, wij beschouwen slechts die gebieden van het geantiklinaaloppervlak waar de breuken door min of meer gelijken stand en gelijk gerichte beweging belangrijke veranderingen in de grootvormen van het morphologische beeld tengevolge hebben. Trouwens doorgaans kunnen nabij de oppervlakte van den geantiklinaal zones van gelijkblijvende samenstelling worden afgescheiden door vlakken, welke evenwijdig aan de geantiklinaalas zijn. Staan deze vlakken in hoofdzaak min of meer vertikaal dan wordt hierdoor voornamelijk de verdeeling der vertikale longitudinaalbreuken en de longitudinaalverschuivingen beinvloed, zijn de vlakken in hoofdzaak min of meer horizontaal, dan zal voornamelijk de verdeeling der

horizontale verschuivingen langs horizontale vlakken worden beinvloed, doch deze laatste verschuivingen beheerschen niet in de eerste plaats het morphologische beeld en blijven bij onze uiteenzettingen buiten beschouwing. Op de verdeeling der transversale breuken, die wél het morphologische beeld beheerschen, is de samenstelling der geantiklinalen nabij de oppervlakte — althans voorzoover de door ons alleen beschouwde grootvormen betreft — dus slechts van geringen invloed. En indien de genoemde vlakken nabij de oppervlakte in hoofdzaak min of meer horizontaal zijn, hetzij oorspronkelijk of na overschuivingsbewegingen, dan is de samenstelling ook op de ontwikkeling der vertikale longitudinaalbreuken slechts van geringen invloed, zoodat dan het morphologische beeld in hoofdzaak wordt beheerscht door richting en grootte der snelheid op verschillende punten van den bewegenden geantiklinaal. Indien de korst nabij de oppervlakte niet den directen invloed der drukkrachten ondervindt, dan zullen hier in hoofdzaak slechts passiève verplaatsingen optreden. Bij de beoordeeling der breukvorming dient hiermede rekening te worden gehouden.

Indien in het vervolg van breuken wordt gesproken, dan is daarbij de mogelijkheid van het optreden van, in wezen daarmede verwante, flexuren verondersteld.

Beweging der geantiklinalen.

De beweging van een geantiklinaal kan in groote trekken worden beschreven door in de eerste plaats aan te geven hoe zich de projecties der geantiklinaalas op het horizontale vlak en op een vertikaal vlak ongeveer evenwijdig aan het beschouwde deel der geantiklinaalas bewegen. Beschouwen we verder de doorsnede van het oppervlak van den geantiklinaal met een vertikaal vlak loodrecht op de geantiklinaalas, dan is eveneens van belang, hoe zich deze doorsnede zal bewegen. We beschouwen in deze mededeeling alleen de *beweging van de horizontale projectie der geantiklinaalas.*

Van een geantiklinaal, die zich min of meer vrij in horizontalen zin, b. v. als eilandenreeks in de richting van den oceaan kan bewegen, zal het bewegingsbeeld goeddeels in de beweging der horizontale projectie tot uiting komen. Verlenging door buiging op grootere diepte zal nabij de oppervlakte door min of meer regelmatig langs de as verdeelde transversale of diagonale, meer of minder gapende breukvlakken zichtbaar kunnen zijn. Zeestraten kunnen ter plaatse van dergelijke breukvlakken voorkomen. In de eilandenreeks Sumatra-Java-Kleine Soenda eilanden komen b.v. nabij en in Straat Soenda talrijke transversale breuken voor, waarlangs bijna steeds het westelijke

stuk meer naar het Zuiden is geschoven.[1]) Bij de breuk langs den Tji-Tjatih nabij Soekaboemi bedraagt de verschuiving minstens 4 KM., langs de breuken van Straat Soenda is het westelijk deel van Java meerdere tientallen kilometers naar het Zuiden verschoven ten opzichte van Zuid-Sumatra. Waar deze breuken gapend zijn, behoeven, zooals gezegd, om een verlenging van den geantiklinaal tengevolge te hebben, de breuken niet scheef op de geantiklinaalas te staan. Het is mogelijk, dat de aanwezigheid van gaping langs transversale breukvlakken tot het ontstaan van Straat Soenda heeft meegewerkt en uiteraard zal ook de beweging langs de transversale breuken niet horizontaal verloopen, doch een vertikale componente hebben gehad, hetgeen niet in de, door ons thans alleen beschouwde, beweging der horizontale projectie tot uiting komt. In het Juragebergte zijn alleen bewegingen langs gesloten breukvlakken zonder rekverschijnselen bekend geworden, maar hier had de thans na erosie zichtbare verschuiving onder een dekkenden last van sedimenten plaats. De rangschikking der breuken is hier harmonisch en vertoont daardoor nog verwantschap met de vormverandering op grootere diepte, die harmonisch zonder breukvorming geschiedt. Nabij de oppervlakte werken verschillende factoren, zooals de samenstelling en gelaagdheid der gesteenten, sterker om het harmonische beeld te verstoren,

Van een geantiklinaal, die zich in de richting van een continentaal voorland beweegt, is de beweging in horizontalen zin o. a. afhankelijk van den vorm en den afstand van dit voorland. Indien de vorm van het voorland onregelmatig is dan zullen belangrijke snelheidsverschillen voor nabijgelegen punten van de horizontale projectie der geantiklinaalas kunnen voorkomen en belangrijke breukbewegingen kunnen plaats vinden.

De eilandenreeks Timor-Tenimber eilanden levert een voorbeeld van een geantiklinaal, die zich in de richting van een voorland met onregelmatigen vorm beweegt [1]). De 200 M. lijn der Sahoel bank vertoont een plotselinge rechthoekige ombuiging ten Zuidoosten van de oostpunt van Timor en een minder scherpe ombuiging ten Zuiden van het eiland Jamdena der Tenimbergroep.

---

[1]) R. D. M. Verbeek en R. Fennema. Geologische beschrijving van Java en Madoera. 1896, blz. 539. L. J. C. van Es. Geol. Overz. kaart van den Ned. Oost-Indischen archipel. Toelichting bij Blad. XV. Jaarb. Mijnw. Verhand. 1916. II, blz. 132 e.v. De thans zichtbare breuken zijn, althans ten deele, reeds eerder, tijdens een vroegere phase in het bergvormend proces en onder een dekkende last van sedimenten ontstaan en langs vele kan de beweging thans zijn opgehouden. Het morphologische beeld wordt thans vooral beheerscht door de breuken in de nabijheid van Straat Soenda.

Tegenover het voorland tusschen deze twee ombuigingspunten liggen de onregelmatig gerangschikte Zuid-Wester-eilanden en eilanden der Babbergroep. De niet-harmonische noordelijke ligging van het eiland Kisser kan b.v. in verband staan met transversale breuken, *juist in het verlengde van het N.W.—Z.O. gerichte been van den vooruitspringenden hoek van de* 200 *M. lijn der Sahoelbank.* Zonder twijfel komen tal van jongere en oudere breuken op en tusschen deze eilanden voor, hetgeen reeds moet volgen uit het feit, dat elementen van geheel verschillende geologische samenstelling naast elkander liggen. Zoo vertoont het eiland Kisser in geologische samenstelling overeenkomst met het eiland Letti, de gesteenten dezer beide, thans ten opzichte van elkander verschoven, eilanden kunnen oorspronkelijk meer hebben samengehangen. West-Moa kan, hoewel het vlak naast Letti is gelegen, geologisch niet als de voortzetting van het laatstgenoemde eiland worden beschouwd en Oost-Moa bestaat, afgezien van de jonge rifkalk, geheel uit peridotietbergen, die reeds in West-Moa niet bekend zijn. Het eiland Loeang bestaat uit massieve permische crinoidenkalken, die op geen enkel ander eiland der Sermata-groep gevonden zijn en eerst op Timor worden aangetroffen, terwijl het nabijgelegen Sermata wederom uit geheel andere gesteenten, n.l. phylieten en schisteuze diabaastuffen, zooals ze ook op Letti en Kisser voorkomen, schijnt te bestaan. We wijzen nog op de noordelijke ligging van het eiland Babber.

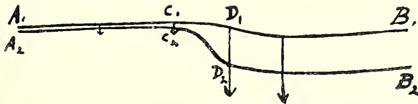


Fig. 1. Beweging van een geantiklinaal tegenover inspringende hoeken van het voorland, zooals ten Zuidoosten van Timor.

Een voorbeeld van belangrijke snelheidsverschillen voor nabijgelegen punten C en D van de horizontale projectie der geantiklinaalas is in Fig. 1 voorgesteld.

De voortzetting van den bovengenoemden geantiklinaal verloopt boogvormig over Ceram en Boeroe. *Een zeer belangrijke onregelmatigheid* in het harmonische verloop van dit geantiklinaalgedeelte is *de smalle, bijna* 5000 *M. diepe Straat Manipa tusschen Ceram en Boeroe.* De hoofdstrekkingsrichting der tertiaire bergvorming verloopt in West-Boeroe en in het grootste deel van Ceram ongeveer N.W.—

---

[1]) H. A. Brouwer. Over de bergvormende bewegingen enz. Versl. Kon. Akad. v. Wet. XXV, blz. 768.

Z.O. In West-Ceram en op de eilanden tusschen Ceram en Boeroe zijn N.O. gerichte strekkingen bekend geworden [1]. *Het tertiaire ketengebergte vertoont dus belangrijke ombuigingen* van Ceram naar Boeroe.

Wij hebben er reeds vroeger op gewezen [2], dat de jongste bergvorming in dit gebied door ons als een jongere phase in hetzelfde ontwikkelingsproces en als een getrouwe voortzetting der tertiaire bergvorming wordt beschouwd. Van de tertiaire phase kennen we slechts de elastische vormverandering op grootere diepte, van de jongste phase slechts de verbroken korst nabij de oppervlakte. We zien echter dat beide verschijnselen elkander aanvullen en dat de plaats van sterke buiging in de horizontale projectie der tertiaire plooiingsassen samenvalt met belangrijke transversale dislocaties der tegenwoordige geantiklinalen [3].

Een der tallooze mogelijke vormveranderingen, welke op dergelijke wijze in de horizontale projectie kunnen ontstaan is — zonder hier direct het geval Ceram-Boeroe op het oog te hebben — in fig. 2

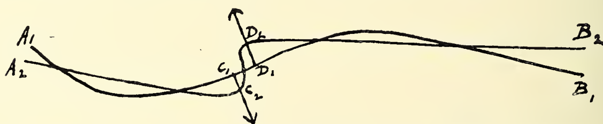


Fig. 2. Een der mogelijke ontstaanswijzen van diepe dwarsstraten (zooals straat Manipa tusschen Ceram en Boeroe).

voorgesteld. Veronderstellen we dat de punten C_1 en D_1 der horizontale projectie in een volgende phase in C_2 en D_2 zijn gekomen, dan heeft aan weerszijden van het tusschengelegen snijpunt een snelle toename van tegengesteld gerichte snelheden plaats, waardoor de brekende korst in de eerste plaats hier belangrijke transversale breuken zal vertoonen.

Veronderstellen we een ideale vrije beweging in horizontalen zin zonder vervorming van de geantiklinaal, dan zullen alle punten zich met dezelfde snelheid in horizontale richting verplaatsen. Wordt de vrije horizontale beweging belemmerd, dan zal het o.a.

---

[1]) L. Rutten en W. Hotz. De geologische expeditie naar Ceram. 9e Verslag, Tijdschr. Kon. Aardr. Gen. XXXVI, 1919.

[2]) H. A. Brouwer. loc. cit.

[3]) Deze transversale bewegingen kunnen ook reeds tijdens vroegere phasen der bergvorming hebben plaats gehad, maar het tegenwoordige morphologische beeld wordt in hoofdzaak beheerscht door de jongste bewegingen langs dezelfde of langs andere gelijksoortige breuken, die de rol der oudere hebben overgenomen.

van de verdeeling der snelheden afhangen waar belangrijke breukbewegingen nabij de oppervlakte zullen optreden.

Het geantiklinaalgedeelte der Timor eilandenreeks ligt ter plaatse van het eiland Timor tegenover en nabij een vrij rechtlijnig verloopend gedeelte van de 200 M. lijn der Sahoelbank. De vrije horizontale beweging wordt hierdoor gelijkmatig belemmerd en er is geen reden, waarom snelheidsverschillen voor nabijgelegen punten der horizontale projectie van de geantiklinaalas zouden voorkomen, zoodat transversale breuken en verschuivingen dan ook niet op den voorgrond treden. Het centrale bekken, dat over de geheele lengte van Nederlandsch-Timor is bekend geworden, illustreert echter het voorkomen van longitudinale breuken, waarlangs — althans geruimen tijd gedurende de ontwikkeling van de geantiklinaal — tegengesteld gerichte bewegingen plaats vonden.

We hebben in het bovenstaande vooral de volgende punten in het licht gesteld:

1. Uit den vorm van eilandenreeksen kan worden afgeleid, dat deze zich, behalve in vertikale richting, ook belangrijk in horizontale richting kunnen bewegen.

2. De tektoniek, die gewoonlijk bij de beschrijvende geologie wordt ondergebracht, omvat tal van vraagstukken, die slechts dynamisch kunnen worden behandeld en opgelost.

3. Zooals een gletscher den indruk maakt van volkomen in rust te zijn, terwijl de aanwezigheid van gletscherspleten slechts door snelheidsverschillen der beweging kan worden verklaard, zoo kunnen de nog veel langzamer beweging en de snelheidsverschillen bij geantiklinalen aan de breuken nabij de oppervlakte worden gedemonstreerd, en wel in groote trekken vooral daar, waar de erosie slechts weinig en gedurende korten tijd haar invloed deed gelden, zooals bij de geantiklinalen in diepe zeeën.

Physiologie. — De Heer MAGNUS biedt eene mededeeling aan van den Heer W. STORM VAN LEEUWEN en Mejuffrouw C. VAN DEN BROEKE over: *„Quantitatief onderzoek over het antagonisme pilocarpine-atropine op den overlevenden kattedarm".*

(Mede aangeboden door den Heer J. BOEKE).

Voor verschillende doeleinden deed zich in het instituut de behoefte gevoelen aan een goede physiologische waardebepaling van atropine. Een van de gebruikelijke methoden, waarbij benut wordt het opheffen door atropine van den muscarine-stilstand van het kikvorschhart, was bij in het laboratorium verrichte proeven gebleken te onnauwkeurig te zijn. Er werd derhalve besloten te onderzoeken of betere resultaten verkregen zouden worden indien als criterium voor de atropinewerking de antagonistische werking van dit gift tegen de pilocarpinewerking op den overlevenden darm werd genomen.

Uitvoerige onderzoekingen over dit antagonisme zijn in dit instituut door VAN LIDTH DE JEUDE [1]) verricht. In zijne mededeeling vindt men tevens een volledig literatuuroverzicht over dit onderwerp.

VAN LIDTH DE JEUDE heeft zijn onderzoek als volgt ingericht. Stukken dundarm van een konijn liet hij hun contracties op een kymographion opteekenen. De darmstukken bevonden zich in vaten van 15, van 75, of van 150 ccM. inhoud. VAN LIDTH DE JEUDE beschikte over een inrichting, waardoor aan 12 darmstukken, gelijkertijd kon worden gewerkt. De darmvaten waren gevuld met Tyrode vloeistof, aan deze vloeistof werden wisselende hoeveelheden pilocarpine toegevoegd. Door het verschil in de grootte der vaten kon v. LIDTH DE JEUDE in verschillende proeven zoowel de dosis pilocarpine als de concentratie daarvan laten wisselen. Wanneer de pilocarpine-werking was ingetreden, werd elke 20 sekonden van een bepaalde atropineoplossing $^1/_4$ ccM. toegevoegd en dit steeds herhaald tot een duidelijke atropinewerking was opgetreden.

VAN LIDTH DE JEUDE geeft in zijne mededeeling een aantal fouten aan die bij een dergelijk onderzoek moeten worden vermeden.

---

[1]) A. P. v. LIDTH DE JEUDE. Quantitatieve onderzoekingen over het antagonisme van sulfas atropini tegenover hydrochloras pilocarpini, salicylas physostigmini en hydrochloras muscarini (Grübler) op overlevende darmen van zoogdieren. Acad. Proefschrift. Utrecht, 1916.

De snelheid waarmede de zuurstof gedurende het onderzoek door de vaten parelt, moet niet te veel wisselen, daar bij sterken zuurstofstroom de menging van de atropine sneller geschiedt en dus eerder een antagonistische werking zich kenbaar zal maken dan bij een zwakken zuurstofstroom. De concentratie van de atropine-oplossing, waarvan steeds $^1/_4$ ccM. wordt bijgedruppeld moet in alle proeven gelijk zijn, anders worden onzuivere uitkomsten verkregen, enz.

Met inachtneming van de noodige voorzorgen verrichtte v. LIDTH DE JEUDE een serie nauwkeurige onderzoekingen, waarvan de resultaten voor zoover ze voor de onderhavige kwestie van belang zijn, als volgt kunnen worden samengevat:

De pilocarpinewerking is afhankelijk van de concentratie waarin het vergift in de den darm omgevende Tyrode vloeistof aanwezig is, en niet van de absolute aanwezige hoeveelheid.

De atropinewerking op zichzelf (remmende invloed van kleine dosen) is meer afhankelijk van de absolute hoeveelheid dan van de concentratie waarin het vergif aanwezig is. Bij de hooge atropinedosen (12.5 à 150 mgr. op 75 ccM. vloeistof) wordt de concentratie beslissend.

Ook de antagonistische atropinewerking houdt volgens v. LIDTH DE JEUDE verband met de absolute hoeveelheid en niet met de concentratie waarin het vergif aanwezig is.

Verder vond v. LIDTH DE JEUDE dat in het algemeen bij sterk verschillende pilocarpinedosen en pilocarpineconcentraties de atropinedosen, die moesten worden toegevoegd, zeer weinig verschilden.

De eenige betrekking welke bij het antagonisme pilocarpine-atropine op den darm tusschen de waarden der beide vergiften door hem werd gevonden was, dat bij sterke stijging der pilocarpinedosis (100 maal de uitgangswaarde) de atropine dosis slechts weinig toenam (3 à 5 maal). Hiermede waren dus de uitkomsten bevestigd die MAGNUS in 1908 meegedeeld had [1]). MAGNUS had toen nl. gevonden dat bij stijging der pilocarpine dosis (tot 50 maal) de voor het antagonisme noodige atropine dosen niet — of althans minder dan 10 maal — steeg.

Hoewel v. LIDTH DE JEUDE's methode voor het doel waarvoor hij ze benutte, zeer bruikbaar was, kon ze niet zonder meer worden aangewend in gevallen waar het gold, physiologische waardebepaling van atropineoplossing te verrichten, daar groote individueele verschillen bestaan in de reactie van den darm van verschillende dieren en zelfs in de reactie van verschillende darmstukken van hetzelfde

[1]) R. MAGNUS. Kann man den Angriffspunkt eines Giftes durch antagonistische Giftversuche bestimmen? Pflügers Arch. B. 123. S. 99. 1908.

dier. Wij hebben daarom de methode eenigszins gewijzigd en daarbij gebruik gemaakt van het bekende feit dat men de werking van vele vergiften kan „uitwasschen" zoodat het orgaan daarna weer in denzelfden toestand verkeert als tevoren en weer op dezelfde wijze op eenzelfde hoeveelheid vergift reageert. Hierdoor kon dus herhaalde malen de werking van een vergift op eenzelfde darmstuk worden onderzocht. Deze werkwijze hebben reeds Barger en Dale [1]), benut bij een onderzoek naar de werking van verschillende vergiften op den uterus. Neukirch [2]) heeft aangetoond dat ook de werking van pilocarpine op den overlevenden dundarm kan worden uitgewasschen. Voor ons doel moest dus eerst worden onderzocht of dit ook voor atropine zoo was. Oorspronkelijk meenden wij dat dit niet het geval zou zijn omdat v. Lidth de Jeude had meegedeeld, dat de atropinewerking van de absolute hoeveelheid atropine en niet, zooals bij de meeste andere vergiften, van de concentratie, waarin het vergift wordt aangeboden, afhankelijk was. Wij meenden, dat de werking van atropine alleen *dan* van de absolute hoeveelheid kon afhankelijk zijn indien alle of bijna alle aanwezige atropine uit de vloeistof, door den darm werd geabsorbeerd en het scheen ons onwaarschijnlijk dat dan de geheele hoeveelheid atropine weer zou kunnen worden uitgewasschen. Bij nader onderzoek bleek ons echter dat inderdaad de atropinewerking evenals de pilocarpinewerking door uitwasschen kon worden opgeheven. Dit was voor ons een aanleiding om op nieuw te onderzoeken of werkelijk de atropinewerking alleen afhankelijk was van de absolute hoeveelheid en niet van de concentratie.

Bij dit onderzoek waarbij — het zij reeds nu meegedeeld — bleek dat ook van de atropine alleen de concentratie van het vergift beslissend is, werd gebruik gemaakt van een opstelling die van de door v. Lidth de Jeude benutte verschilt en ook de door ons gevolgde techniek wijkt belangrijk van de zijne af.

Wij wilden n.l. niet — zooals v. Lidth de Jeude dat deed — aan een darmstuk slechts één maal pilocarpine toevoegen om dan atropine bij te druppelen tot dat de antagonistische werking intrad, maar wij wilden, om aan hetzelfde darmstuk de werking van verschillende dosen en concentraties atropine te kunnen onderzoeken, den darm telkens in verschillende vaten kunnen brengen, zonder dat daarbij het verband tusschen darmstuk en hefboom verloren ging. Wij hebben hiervoor

[1]) G. Barger and H. H. Dale. Chemical structure and sympathomimetic action of amines. Journal of physiology. Vol. XVI. 1910, page 19.

[2]) P. Neukirch. Pflügers Arch. 147. 171. 1912. Physiologische Wertbestimmung am Dünndarm. Pflügers Arch. 147. 151. 1912.

van een toestel gebruik gemaakt, dat reeds ter anderer plaatse beschreven is [1]). Bij dit apparaat (verg. fig. 1) wordt het darmstuk niet op den bodem van het vat

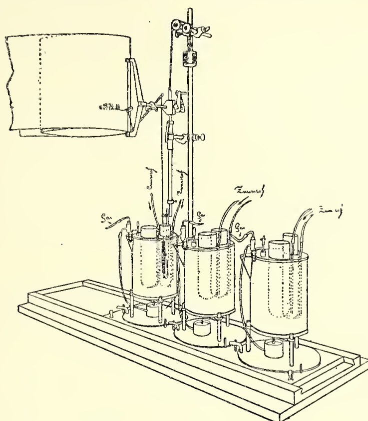


Fig. 1.

Toestel voor het registreeren van de bewegingen van een overlevend orgaan met eenvoudige inrichting voor het uitwasschen van toegevoegde vergiften en voor het werken bij verschillende temperaturen.

vastgemaakt, maar aan het omgebogen eind van een glazen staaf, die tot in het glazen vat reikt. Dit is een wijze van bevestigen zooals die vroeger ook altijd benut werd. De glazen staaf is bevestigd aan een metalen staaf. Deze laatste draagt tevens den hefboom, die den contracties van het orgaan opteekent. De metalen staaf is in verticale richting beweegbaar, in een metalen manchet, zoodat ze met een enkele handbeweging kan worden opgeschoven, waarbij het darmstuk uit de vloeistof komt zonder dat aan het verband tusschen hefboom en darm iets wordt veranderd, want de hefboom gaat mede naar boven. Het glazen vat, waarin de darm zich bevindt en dat een inhoud heeft van 75 ccM., staat in een roodkoperen vat, waarin zich bovendien nog een tweede glazen vat van 150 ccM. inhoud bevindt. Het metalen vat bevat tevens nog een thermoregulator, die met een onder het vat staanden kleinen brander is verbonden. Het metalen vat is met den eronder staanden brander bevestigd op een schijf die draaien kan. Alles is nu zoo ingericht, dat zoodra de staaf, die darm en hefboom draagt, is opgeschoven, met een enkele handbeweging het metalen vat gedraaid kan worden, zoodat de darm, wanneer men hem laat zakken in het vat van 150 ccM. inhoud terechtkomt. Het vergift wordt dan in dit vat uitgewasschen, en men kan het omzetten van het eene vat in het andere zoo snel doen dat de curve die op het kymographion wordt opgeteekend, nauwelijks wordt onderbroken. Men kan dus, indien men dat wil, het geheele proces van uitwasschen nauwkeurig registreeren.

[1]) W. Storm v. Leeuwen. Physiologische Waardebepaling van geneesmiddelen. Acad. Proefschr. Utrecht. 1919.

Het hier beschreven toestel is een onderdeel van het groote in fig. 1 afgebeelde apparaat, dat drie metalen vaten bevat die met hun draaibare schijf op een plank zijn gemonteerd, welke heen en weer kan worden geschoven. Men kan nu den darm naar willekeur in elk van de 6 vaten brengen, die totaal in de drie metalen bakken aanwezig zijn (dit is o. a. ook van belang indien de werking van vergiften bij verschillende temperatuur moet worden onderzocht).

Men heeft dus bij deze opstelling drie vaten van 75 ccM. en drie vaten van 150 ccM. inhoud waarin het overlevende stuk darm kan worden gebracht. Een van de drie metalen bakken werd in enkele van de proeven vervangen door een groot glazen vat dat 1300 ccM. Tyrode vloeistof bevatten kon en waarin tevens een thermoregulator was geplaatst en een buisje waardoor zuurstof parelde. Werd de darm in dit groote vat gebracht, dan kon de werking van een bepaalde dosis atropine bij 20 maal sterker verdunning worden onderzocht dan wanneer dezelfde dosis atropine in een der kleine vaten, waarin dan slechts 65 ccM. was gedaan, werd gebracht.

In een eerste reeks van onderzoekingen werd nu nagegaan of de pilocarpinewerking inderdaad alleen afhankelijk was van de concentratie. Dit bleek werkelijk het geval te zijn zoodat wij in dit opzicht geheel met v. Lidth de Jeude accoord gaan en het niet noodig is om de desbetreffende proeven mede te deelen.

In een volgende reeks werd onderzocht of de atropine kan worden uitgewasschen.

Hierbij bleek het volgende:

De atropinewerking is volkomen reversibel, want wordt de darm gebracht in een vat waarin zich pilocarpine bevindt, daarna in een vat met pilocarpine + atropine, daarna in zuivere Tyrode en vervolgens weer in pilocarpine, dan heeft de pilocarpine de tweede maal dezelfde werking als te voren en deze werking kan ook weer door de atropine op dezelfde wijze worden opgeheven als eerst. Men kan deze proef zelfs 6 maal herhalen zonder dat de werking van pilocarpine of atropine verandert. Uit deze laatst beschreven proef bleek tevens dat gedurende het tot stand komen van het antagonisme, door den darm slechts zeer weinig atropine wordt geabsorbeerd, omdat de proef (pilocarpinewerking, daarna opheffing door minimale dosis atropine) zes maal kan worden herhaald zonder dat de vloeistof in het vat met pilocarpine + atropine ververscht behoefde te worden. Het feit dat de darm gedurende de werking van atropine slechts zeer kleine hoeveelheden daarvan absorbeert, maakt het al zeer onwaarschijnlijk, dat de atropinewerking niet van de concentratie maar van de absolute hoeveelheid afhankelijk zou zijn, want dit laatste zou men zich alleen dan kunnen voorstellen, indien bij de antagonistische werking het grootste deel van de atropine uit de vloeistof aan den darm werd geabsorbeerd, terwijl in onze proeven bewezen is, dat door den darm slechts zeer kleine hoeveelheden

atropine kunnen worden opgenomen. Om echter meer zekerheid te hebben omtrent de vraag of de atropinewerking afhankelijk is van de absolute hoeveelheid of van de concentratie werd nog een nieuwe reeks proeven genomen, waarbij door gebruik te maken van vaten van 65 en van 1300 ccM. de atropinewerking bij zeer verschillende concentraties kon worden onderzocht. Het resultaat van een dezer proeven was nu b.v. als volgt: 0,01 mgr. atropine in 65 ccM. Tyrode-vloeistof had een sterker werking dan 0,15 mgr. atropine in 1300 ccM. vloeistof; 0,03 mgr. atropine in 65 ccM. Tyrode, had een sterkere werking dan 0,45 mgr. in 1300 ccM. Tyrode, maar een even sterke werking als 0,6 mgr. atropine in 1300 ccM. vloeistof.

Uit deze proevenreeks, en uit andere reeksen, die geheel in denzelfden zin verliepen, mag dus worden besloten dat de atropinewerking evenals de pilocarpinewerking geheel afhankelijk is van de concentratie en niet van de absolute hoeveelheid waarin het vergif aanwezig is. Deze uitkomst wijkt af van die van v. LIDTH DE JEUDE. Dit vindt zijn reden hierin, dat onze techniek belangrijk afwijkt van de zijne. VAN LIDTH DE JEUDE deed zijn onderzoek telkens op een verschillend darmstuk. Bovendien ontstond bij v. LIDTH DE JEUDE's onderzoekingen een bron van fouten door het gebruiken van zeer kleine vaten (vaten van 15 ccM.); daar is n.l. een nauwkeurige doseering — vooral omdat de vloeistof veelal sterk schuimt — niet mogelijk. Bovendien is de wijze van toedienen van atropine en het criterium van de antagonistische atropinewerking bij v. LIDTH DE JEUDE anders dan bij ons. VAN LIDTH DE JEUDE voegde aan de vloeistof, waarin het darmstuk zich bevond, eerst een bepaalde hoeveelheid pilocarpine toe en wanneer de pilocarpine een duidelijke prikkelende werking uitoefende werd met tusschenpoozen van 20 seconden telkens $^1/_4$ ccM. van een atropine-oplossing van constante sterkte bijgedruppeld, tot een duidelijke atropinewerking was waar te nemen.

Wij brachten den darm eerst in het vat dat 10 mgr. pilocarpine bevatte, lieten het daar precies anderhalve minuut in, brachten dan den darm in een vat dat behalve de 10 mgr. pilocarpine nog de te onderzoeken hoeveelheid atropine bevatte en namen waar, of na een bepaalden tijd (meestal 1 of $1^1/_2$ minuut) de door de pilocarpine veroorzaakte tonustoename was opgeheven. Er werd daarbij aangenomen dat de tonustoename was opgeheven, indien de voetpunten der curven weer op het oorspronkelijke niveau waren teruggekeerd, onverschillig of de „pendelbewegingen" van den darm dan nog grooter waren dan te voren of niet. VAN LIDTH DE JEUDE daarentegen gebruikte als criterium, of na het toedienen van atropine de curve al dan niet een duidelijk waarneembaar *begin* van daling vertoonde

m.a.w. v. Lidth de Jeude lette op het *begin* der antagonistische werking, wij daarentegen op den *na een bepaalden tijd* bereikten toestand.

v. Lidth de Jeude had in zijn meermalen geciteerde mededeeling vastgesteld, dat bij stijging van de pilocarpine dosis (tot het 500-voudige) de voor het begin van antagonisme noodige atropinedosis slechts zeer weinig (3 à 5-voudig) vermeerdert. Uit vroegere onderzoekingen was ons bekend dat de curve, die de verhouding tusschen de concentratie en werking van pilocarpine aangeeft een verloop heeft zooals in fig. 2 schematisch is aangegeven. In het begin van

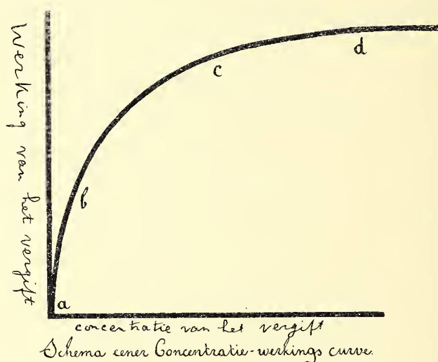


Fig. 2.

de curve (*a* tot *c*) hebben kleine verschillen in concentratie een groot verschil in werking tengevolge; terwijl bij de hoogere concentraties de werking met stijging der concentratie slechts zeer weinig toeneemt. Het lag voor de hand te vermoeden, dat de kleine stijging in atropinedosis, die v. Lidth de Jeude had waargenomen bij stijging der pilocarpine dosis juist zou liggen in het aanvangsdeel *a*—*c* der concentratie-werkingscurve, d. w. z. er werd vermoed dat bij zeer kleine dosen pilocarpine, de atropine dosen relatief sterk zouden stijgen bij stijging der pilocarpine-concentratie, terwijl dan in de hoogere pilocarpine-concentraties de voor het antagonisme noodige atropine hoeveelheid gelijk zou blijven.

Deze vraag werd in een afzonderlijke proevenreeks onderzocht.

Hierbij werd gebruik gemaakt van stukken kattedarm die zich bevonden in vaten met 75 ccM. Tyrode vloeistof. Aan deze darmstukken werd eerst bij het begin van de proef herhaalde malen pilocarpine toegevoegd (en dan daarna deze pilocarpine weer uitge-

wasschen) totdat de darm een constante gevoeligheid voor dit vergift had gekregen. Was dit geschiedt dan werd onderzocht hoeveel atropine moest worden toegevoegd opdat na 3 minuten de pilocarpinewerking bijna geheel was opgeheven.

Hierbij werd niet gelet op de intensiteit der „pendelbewegingen" maar werd de pilocarpinewerking als opgeheven beschouwd, indien het voetpunt der curve bijna weer tot het normale was teruggekeerd. Bij deze proeven bleek nu, dat de hoeveelheid atropine die noodig is om de pilocarpinewerking op te heffen niet afhankelijk is van de *grootte der pilocarpinedosen*, maar van de *intensiteit van de werking*, die door de pilocarpine wordt teweeggebracht, d. w. z. wanneer in een zelfde proef op het éene oogenblik een bepaalde dosis pilocarpine een zwakke werking heeft en op een ander oogenblik een sterkere werking, dan zal de hoeveelheid atropine die in het eerste geval noodig is ook kleiner zijn dan die in het tweede geval noodig was. En ditzelfde geldt niet alleen voor de werking van de pilocarpine op een zelfde darmstuk maar ook op verschillende darmstukken. Is dus de gevoeligheid voor pilocarpine die tenslotte den darm bereikt, zoodanig dat 0,1 mgr. pilocarpine b.v. een zwakke werking heeft dan zal evenveel atropine noodig zijn om deze werking op te heffen, dan wanneer een dosis van 0,01 mgr. pilocarpine reeds in staat was geweest om een zelfde zwakke pilocarpinewerking te voorschijn te roepen. Wij hebben totaal op deze wijze 33 proeven verricht. Werden deze proeven zoodanig gerangschikt dat bijeen werden gebracht alle gevallen waarin de pilocarpine een zwakke, alle gevallen waarin de pilocarpine een middelmatig sterke en alle gevallen waarin de pilocarpine een sub-maximale werking had (overeenkomende met het punt *c* der concentratie werkings-curve van fig. 2), dan bleek dat voor de eerste groep van gevallen gemiddeld voor het antagonisme noodig was 0,0005 mgr. atropine, in het tweede geval 0,001 mgr. atropine en in het derde geval 0,0014 mgr. atropine. Dit beteekent dus, dat wanneer de intensiteit van de pilocarpinewerking stijgt van een punt *a* tot een punt *c* der concentratiewerkings-curve, dat dan 3 maal zooveel atropine noodig is als tevoren. De hoeveelheid pilocarpine, die noodig was om een bepaalde intensiteit van werking te verkrijgen had geen invloed op de hoeveelheid atropine die later noodig zou zijn om de pilocarpinewerking op te heffen.

Nadat nu gebleken was, dat in de zône *a* tot *c* der concentratie-werkings-curve de atropinewerking afhankelijk is van de intensiteit der werking van de pilocarpine, werd vermoed, dat in het verdere

verloop der concentratiewerkings-curve, dus bij nog hoogere concentratie pilocarpine, de voor het antagonisme noodige atropine dosis niet meer zou stijgen. Ware dit het geval geweest, dan zouden — hoewel wij geheel andere criteria gebruikt hebben als v. LIDTH DE JEUDE —, onze resultaten volkomen met de zijne hebben overeengestemd. Tegen de verwachting bleek echter, dat bij verder stijgen der pilocarpine-dosis ook de atropine-dosis — althans bij het vasthouden aan onze criteria — aanzienlijk moest worden vermeerderd. Deze laatste uitkomst wijkt dus af van die van v. LIDTH DE JEUDE maar dit kan geheel worden verklaard door het verschil in de gevolgde techniek, waarbij nog komt dat juist bij de hooge pilocarpine-concentraties het verschil tusschen de door v. LIDTH DE JEUDE en de door ons gebruikte criteria zich veel sterker doet gevoelen dan bij de vorige proef. Want na deze zeer hooge pilocarpine-concentraties is de tijd van 3 minuten, waarna de atropinewerking steeds werd beoordeeld, te kort. In die proeven waar kleine hoeveelheden pilocarpine werden benut, was ons gebleken, dat indien na 3 minuten door de atropine de pilocarpinewerking nog niet was opgeheven, de atropine werking na langer wachten slechts langzaam toeneemt, zoodat het beoordeelen der werking na 3 minuten een geschikte maatstaf bleek te zijn. Bij de zeer hooge pilocarpine-concentraties is dit niet zoo, daar komt het herhaaldelijk voor, dat na 3 minuten nog slechts een zeer geringe werking door de atropine is uitgeoefend, terwijl na 4 of 5 minuten de werking soms volledig is. Aangezien dus bij de hooge pilocarpine-concentraties de tijd van 3 minuten zeker te kort is en bij de lage pilocarpinedosen de tijd niet heel veel langer dan 3 minuten mag worden genomen (omdat anders te veel kans bestaat dat de pilocarpinewerking spontaan vermindert, zoodat de atropinewerking gesimuleerd zou worden waar die inderdaad niet bestond) is onze methode niet betrouwbaar bij het vergelijken van de antagonistische atropinewerking bij de kleine en bij zeer groote pilocarpine-hoeveelheden. Daarom hebben wij ons onderzoek in die richting niet voortgezet en kunnen wij alleen mededeelen dat bij sterk toenemen der pilocarpinedosis in de zône c tot d (en verder) der c—w curve, de atropinedosis ongetwijfeld nog verder moet stijgen, zonder dat wij in staat zijn nauwkeurige gegevens hieromtrent te verschaffen.

Wij kunnen uit onze proeven de volgende conclusies trekken:

I. In overeenstemming met hetgeen door v. LIDTH DE JEUDE en anderen is gevonden, is de pilocarpinewerking op den overlevenden darm geheel afhankelijk van de concentratie der pilocarpine in de voedingsvloeistof. De pilocarpinewerking is volkomen reversibel.

II. In tegenstelling met de aanname van v. LIDTH DE JEUDE, is ook de antagonistische atropinewerking geheel afhankelijk van de concentratie en niet van de absolute dosis waarin het vergif aanwezig is. Ook de atropinewerking is — althans bij niet te groote atropinedosen — volkomen reversibel. Een overlevend stuk dundarm absorbeert van de minimaal werkzame dosis atropine, die zich in 75 cc. Tyrode-vloeistof bevindt, niet zooveel, dat de concentratie van de atropine daardoor *merkbaar* verandert.

III. De voor het antagonisme noodige hoeveelheid atropine is bij de relatief kleine hoeveelheden pilocarpine (n.l. die welke een werking uitoefenen overeenkomende met de zône *a*—*c* der *C*—*W* curve) niet afhankelijk van de hoeveelheid pilocarpine, die gegeven is, doch hoofdzakelijk van de door die hoeveelheid uitgeoefende *werking*. De hoeveelheid atropine, die noodig is om een sub-maximale pilocarpinewerking op te heffen, is ongeveer driemaal zoo groot als de hoeveelheid atropine die vereischt wordt om een pilocarpine dosis, die slechts een geringe werking heeft, antagonistisch te beïnvloeden.

Bij pilocarpine dosen, die een maximale werking hebben, is bij sterk stijgen der pilocarpinedosen nog een stijging der atropinedosen waar te nemen. Nauwkeurig onderzoek daaromtrent was om de boven aangegeven reden, daarbij nog niet mogelijk.

Utrecht. *Pharmacologisch Instituut der Rijksuniversiteit.*

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer L. HAMBURGER: „*Over centra van luminescentie en veranderingen van den gasdruk in spectraalbuizen bij electrische ontladingen*".

(Mede aangeboden door den Heer KAMERLINGH ONNES).

1. *Inleiding.*

Drie jaar geleden [1]) hebben wij mededeeling gedaan omtrent de resultaten van eenige waarnemingen, waarbij o. a. werd vastgesteld, dat bij het zenden van ontladingen door een spectraalbuis veranderingen in den gasdruk aan anode en kathode kunnen optreden.

Deze danken haar ontstaan aan het verschil in eigenschappen van positieve en negatieve ionen. Het tusschen beide soorten van ionen bestaande onderscheid toch heeft, gelijk reeds J. STARK [2]) heeft opgemerkt, tweeërlei effect tengevolge:

a. Het optreden van met den electrischen wind (in het algemeen genomen de electrostrictie) verwante verschijnselen.

b. Massa-transport door den electrischen stroom.

Doel dezer verhandeling is onder meer na te gaan, welke dier twee effecten, waartusschen — aangezien ze beide op het verschil in eigenschappen der ionen berusten — samenhang bestaat, het grootste aandeel heeft in de waargenomen veranderingen van den gasdruk. Mede in verband hiermede zal daarna aandacht aan de centra van electro-luminescentie worden geschonken.

2. *Electrostrictie.*

Reeds onze landgenoot D. Bos [3]) heeft hiervan een uitvoerige studie gemaakt. Hij komt voor gassen tot zulke geringe volume-, resp. druk-veranderingen (l.c. p. 92 en vlg.), dat het duidelijk is, dat bij de door ons waargenomen druk-effecten — ter grootte van 30 °/₀ en meer van den totaaldruk — de electrostrictie geen merkbaren directen invloed kan hebben gehad.

---

1) L. HAMBURGER, Diss. Delft 1917. Verslagen Kon. Ak. van Wetenschappen.

2) J. STARK. BOLTZMANN-Festschrift 1904.

3) Diss. Groningen 1880.

In het geval van ontladingen door een spectraalbuis kan men de met de electrostrictie verwante verschijnselen van den electrischen wind opvatten als een gevolg van de wrijving tusschen de ionen en de neutrale gasmoleculen. Het is duidelijk, dat de electrische druk des te grooter zal zijn, naarmate het verschil in eigenschappen der positieve en negatieve ionen grooter is. Zooals wij reeds opmerkten is deze electrische druk van een totaal andere grootte-orde dan de door ons waargenomen veranderingen in den gasdruk.

3. *Massa-transport door den electrischen stroom.*

Door de aan de electroden plaatsgrijpende ontlading der ionen treedt evenwel een toestand op, welke men als een accumulatie van het bovenbeschouwde kan opvatten.

Het bestaande verschil in eigenschappen der tegengesteld geladen ionen toch wordt tot op zekere hoogte weerspiegeld door het onderscheid der uit hen door de ontlading aan de electroden gevormde gasmoleculen. Al is de directe invloed van het verschil der ionen op den gasdruk gering, geheel andere proporties neemt de te verwachten invloed op den gasdruk aan, wanneer men in het oog houdt dat bij *voortduring* de electrisch geladen deeltjes zich aan den ion-toestand onttrekken. Op dezelfde primaire basis berustend als de electrische wind, leidt deze accumulatie tot het veel sterker tot uiting komende effect: *massa-transport door den electrischen stroom.*

In het algemeen zal bij de aan de electroden plaatsgrijpende ontlading der ionen aan de kathode een ander aantal gasmoleculen vrijkomen dan aan de anode.

Hierdoor zou een op den duur steeds toenemend drukverschil tusschen beide deelen van het ontladingsvat optreden, ware het niet, dat een ander zich daartegen verzettend effect optrad. Het is toch duidelijk, dat, wanneer door het aanleggen van het electrische veld een onderscheid in druk optreedt, de gasmoleculen zich daartegen zullen verzetten en door diffusie in tegengestelden zin trachten het drukverschil op te heffen. De resulteerende drukverschillen correspondeeren dus met een stationairen toestand, waarbij evenveel moleculen door diffusie in de stroombaan worden teruggebracht als nieuwe — in ionvorm — door den electrischen stroom naar de electroden worden gevoerd.

Reeds J. STARK (l.c.) heeft eenige voorloopige berekeningen in dien zin opgesteld. Daar toen ter tijde echter de stroomingswetten voor zeer verdunde gassen nog niet ontwikkeld waren, staan zijn berekeningen op zeer losse schroeven. Zoo neemt hij daarbij willekeurig

aan, dat na 10 seconden de diffusie evenwicht zou maken met het door den stroom tot stand gebrachte massatransport. Reeds A. WEHNELT en J. FRANCK [1]) trachtten een vasteren grondslag aan hun berekening te geven. Bij hun proeven evenals bij die van STARK waren evenwel de voorwaarden, waaronder de proefnemingen uitgevoerd werden, zoo gekozen, dat de dragers der negatieve electriciteit slechts in den vorm van electronen aanwezig waren. In het volgende willen wij de te beschouwen gevallen over een wat uitgebreider gebied uitstrekken. Gaan wij echter vooraf na onder welke voorwaarden bij onze proefnemingen de boven aangegeven diffusie plaats kon vinden, waarbij wij voorloopig aannemen, dat de in zoo belangrijke mate „geëlectrificeerde" toestand van het gas de diffusie-wetten niet beïnvloedt.

4. *Diffusie.*

Bij het mathematisch behandelen van dit probleem moeten wij bedenken, dat wij in GEISSLER-buizen met een verdunde gas-atmospheer te doen hebben, terwijl de kathode — en de anoderuimte, waartusschen de drukverschillen optreden, gescheiden worden gehouden door een capillaire buis. Bovendien moet onderscheid gemaakt worden tusschen de gevallen, waarin de vrije weglengte der gasdeeltjes *wel* — en die waarin zij *niet* vergelijkbaar is met de dimensies van de capillair.

Voor lucht bij kamertemperatuur en een druk van p baryes [2]) is de vrije weglengte $\lambda = 8{,}67/p$ cm. Hebben wij bijv. met een gasdruk van 0,1 mm. Hg = 133 baryes te doen, dan is

$$\lambda = \frac{86}{133} = 0.65 \text{ mm.}$$

I. LANGMUIR [3]) leidt af, dat de vergelijkingen, die voor doorstroomingssnelheden van gassen gelden bij stroombuizen wier diameter niet meer dan $2^1/_2$ maal grooter is dan de vrije weglengte der gasdeeltjes practisch dezelfde zijn als die, waarbij de vrije weglengte der moleculen groot is ten opzichte van den buisdiameter.

De vraag is nu of bij de in de dissertatie van den schrijver beschreven proeven, de omstandigheden zoo waren, dat steeds de vrije weglengte der moleculen grooter was dan het twee vijfde gedeelte van den capillair-diameter.

[1]) Verh. d. D. phys. Ges. **12**, 444 (1910).

[2]) Dyne/cm^2.

[3]) Gen. El. Rev. 1916 p. 1062.

De druk-effecten zijn door ons nog bij een gasdruk van 0.087 mm. geconstateerd. Bij kamertemperatuur is dan

$$\lambda = 0.65 \frac{100}{87} = 0,74 \text{ mm.}$$

hetgeen ongeveer $^2/_5$ van den capillairdiameter van het gebruikte ontladingstoestel is.

In werkelijkheid evenwel verkeert het door de capillair terug diffundeerende gas niet op kamer-temperatuur, afgezien zelfs van de hooge „electrische" temperatuur[1]) der door de ontlading getroffen deeltjes. Bij de toegepaste stroomdichtheden blijkt de kwartscapillair, zelfs bij luchtkoeling heet te worden. Schakelt men den stroom plotseling uit, zoodat men de luminescentie der lichtende gaszuil opheft, dan blijkt bij de vooraf gebruikte zeer groote stroomsterkten de buitenwand van de capillair zelfs gloeiend te zijn. Het kan, gezien ook de schattingen van andere waarnemers, niet overdreven hoog geacht worden, wanneer wij de „gemiddelde temperatuur" van het gas op bijv. $T_{abs} = 3000°$ stellen. Nu moet weliswaar bij *constante dichtheid* de vrije weglengte geacht worden onafhankelijk te zijn van den gasdruk (vergel. bijv. L. BOLTZMANN[2]), doch anderzijds moet men er op bedacht zijn, dat bij onze proeven als gevolg der hoogere temperatuur van het gas in de capillair de dichtheid van het daar aanwezige gas een breukdeel is van die, welke het gas bij den door den manometer aangegeven druk bij kamertemperatuur zoude bezitten.

Zou de waarde van λ voor bijv. $p = 0,087$ mm. reeds bij kamertemperatuur beneden de bovenaangeduide, door LANGMUIR bepaalde grens gelegen zijn, onder de omstandigheden van de hooge gas-temperatuur in de capillair is dit niet het geval. D. w. z. bij vrijwel alle gemeten druk-effecten (zie diss.) zijn de condities der proef steeds zoo geweest, dat λ een voldoende grootte had in verhouding tot den capillair-diameter, om de diffusie-formules te kunnen toepassen, die betrekking hebben op zeer verdunde gassen (Aannemend dat de electrische toestand van het gas de diffusiewetten niet beïnvloedt).

Volgens IRVING LANGMUIR[3]) dan, wordt, wanneer men de theorie van M. KNUDSEN[4]) aanvaardt, de doorstroomingssnelheid q_1 van een gas per seconde, gemeten bij een druk van 1 barye, door een buis

[1]) Vergel. J. STARK, Ann. d. Phys. (4) **14**, 506 (1904).

[2]) Vorlesungen über Gastheorie 1910 p. 70—71. noot

[3]) Gen. Electr. Rev. **19**, 1063 (1916).

[4]) Ann. d. Phys. (4) **28**, 76 en 999 (1909).

onder omstandigheden, waarbij λ groot is ten opzichte van den diameter D der buis bepaald door:

$$q_1 = 3809 \sqrt{\frac{T}{M} \cdot \frac{D^3}{L}} (p_2 - p_1) \qquad (1)$$

(waarin M = molec. gewicht, $p_2 - p_1$ het drukverschil en L de lengte van de capillair), terwijl wanneer λ klein tegenover D is de formule:

$$q_2 = \frac{\Pi}{128} \frac{D^4 p}{\eta L} (p_2 - p_1) \qquad (2)$$

moet worden aangenomen, waarbij ook q_2 gebaseerd is op een volume-meting bij een druk van 1 barye en η den wrijvingscoëfficient van het gas voorstelt.

Zouden we formule 2) willen toepassen op onze waarnemingen, zoo zouden wij althans de waarde van η bij hooge temperatuur moeten invullen.

Eenvoudigheidshalve vullen we echter de waarde van η voor lucht bij kamer-temperatuur in, nl. 181.10^{-6} C. G. S. eenheden. Er zullen later toch resultaten aan den dag komen, welke ons voldoende tot keusbepaling tusschen vergel. 1 en 2 in staat te stellen. Formule 2) wordt dan

$$q_2 = 136 \frac{D^4}{L} \cdot p (p_2 - p_1) \qquad (3)$$

5. *Berekening van het druk-effect.*

a. Wij zagen, dat wij slechts met omstandigheden te doen hebben, waarbij λ „voldoende” groot is ten opzichte van D. In de aldus beperkte categorie moet evenwel nog onderscheid gemaakt worden tusschen twee gevallen:

I. De gasdruk is hooger dan 0,1 mm. en de ontlading grijpt plaats bij betrekkelijk lage potentiaal-verschillen.

II. De gasdruk is lager dan 0,1 mm. en de ontlading grijpt plaats bij hooge potentiaal verschillen. Deze categorie is door STARK en WEHNELT en FRANK behandeld en blijft hier verder buiten beschouwing. De hiertoe behoorende druk-effecten zijn zeer gering en van teeken tegengesteld aan die welke onder I zijn gevonden.

Wanneer de gasdruk hooger is dan 0,1 mm. en de ontladingspotentiaal gering is kunnen zoowel de positief als de negatief geladen deeltjes geacht worden althans ten deele met materie beladen te zijn. Onderstellen wij een oogenblik, dat alle geladen deeltjes dit zijn.

Beschouwen wij de electriciteitsgeleiding door een gas, hetwelk slechts eenwaardige ionen bevat, bij een kubus, waarvan de ribben 1 cM. lang zijn, terwijl de stroomrichting evenwijdig aan één der ribben zij. Neemt men nu in dezen kubus de richting der electromotorische kracht als x as van een coördinaten-systeem, dan ondervindt, bij een potentiaalverschil v tusschen de eindvlakken, een positief geladen deeltje een versnelling, welke door de bekende bewegings-vergelijking

$$m_p \frac{d_2x}{dt^2} = eV$$

wordt weergegeven. (Hierin zijn: e de lading, m_p de massa van het pos.ion). De electrische kracht werkt op het geladen deeltje ongestoord gedurende een tijd, welke tusschen twee botsingen verloopt. Zijn λ_p de gemiddelde vrije weglengte en c_p de gemiddelde snelheid van het pos.ion, dan is die tijd gemiddeld $\tau = \frac{\lambda_p}{c_p}$.

Door integreeren van de bewegingsvergelijking, rekening houdend met de waarde van τ, sommatie der snelheidscomponenten voor alle positieve deeltjes n_1 per volume eenheid, vindt men [1]) voor het aantal pos.ionen, dat per seconde door de doorsnede van den geleider passeert

$$\frac{n_1 e V \lambda_p}{2m_p c_p}.$$

Evenzoo volgt uit de theorie van de electriciteitsgeleiding door gassen voor het aantal negatieve ionen

$$\frac{n_2 e V \lambda_n}{2m_n c_n}.$$

Wanneer nu elk positief ion bij ontlading a_1 gasmoleculen en elk negatief ion bij ontlading a_2 gasmoleculen geeft, dan ziet men, dat aan de kathode per tijdseenheid het aantal gasmoleculen plus ionen zal worden verminderd met:

$$\frac{n_2 e V \lambda_n a_2}{2m_n c_n} - \frac{n_1 e V \lambda_p a_1}{2m_p c_p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

terwijl aan de anode een overeenkomstige vermeerdering van gasmoleculen zal plaats vinden.

We zien dus, dat de optredende drukverschillen, gelijk reeds in schrijvers proefschrift werd opgemerkt, moeten afhangen van aantal, massa, lading en bewegelijkheid der positieve en negatieve ionen.

De hier gemaakte onderstelling, dat we slechts met eenwaardige ionen te doen zouden hebben, komt niet met de werkelijkheid

---

[1]) Vergel. bijv. G. Jäger. Theor. Phys. IV. Samml. G. §§ 57, 61.

overeen. Ook zal men vele soorten van ionen naast elkander hebben en op verschillende plaatsen van de stroombaan is de toestand verschillend. In wezen is de stroomgeleiding zeer gecompliceerd. Reeds vroeger [1]) hadden wij gelegenheid daarop te wijzen, naar aanleiding van de destrueerende werking der ontlading op de daardoor getroffen deeltjes. Om dus uit de gemeten druk-effecten al te veel omtrent het wezen der electriciteits-dragers te willen concludeeren is op zijn minst genomen zeer gewaagd. Men zal steeds aansluiting dienen te zoeken bij andere methoden bijv. bij die welke met zooveel vrucht door J. J. Thomson, J. Stark e.a. gevolgd zijn.

Wat wij echter wel kunnen doen zien is, dat wat de grootte-orde der berekende resultaten betreft de opvatting juist moet zijn, dat het massa-transport van den electrischen stroom aan de waargenomen druk-effecten in hoofdzaak debet moet zijn.

Zoo beschouwd kan er geen bezwaar tegen zijn een enkel vereenvoudigd geval tot onderwerp van nadere overweging te nemen, waarbij wij bijv. als gas de stikstof kiezen.

b. Nemen wij aan, dat er per tijdseenheid uit de capillaire ruimte aan de eene zijde evenveel positieve, eenwaardige stikstof-ionen treden, als aan de andere zijde negatieve eenwaardige stikstof-ionen en onderstellen wij, dat per negatief ion bij ontlading één gasmolecule wordt geleverd, terwijl hiervoor aan de kathode twee positieve ionen benoodigd zijn.

Een grammolecuul van een ion (= 22400 ccm.) als gas gerekend onder normale condities staat bij neutraliseering 96540 coulomb af.

Een milli-ampère transporteert dus per seconde: $\frac{22400}{96540 \,.\, 1000}$ ccm. gas onder normale condities $= 0.23 \,.\, 10^{-3}$ ccm. of bij een druk van p mm. kwik

$$\frac{760}{p} \,.\, 0{,}23 \,.\, 10^{-3} \text{ cmm. gas.}$$

Volgens de onderstelling wordt de stroom ten halve door negatieve deeltjes, ten halve door positieve deeltjes overgebracht. Met inachtneming van wat boven is aangenomen komt er dus vrij bij ontlading aan de anode per m.A.:

$$\frac{760}{2p} \,.\, 0{,}23 \,.\, 10^{-3} \text{ ccm.}$$

aan de kathode:

$$\frac{760}{2p} \,.\, 0{,}23 \,.\, 10^{-3} \,.\, \tfrac{1}{2} \text{ ccm. „neutraal" gas.}$$

---

[1]) L. Hamburger. Chem. Weekblad **15**, 932 (1918).

Dus aan de anode $\frac{760}{4p}$. 0,23 . 10^{-3} ccm. *meer* dan aan de kathode, of als de stroomsterkte A. milli-ampère bedraagt:

$$A\,\frac{760}{4p}\,.\,2{,}3\,.\,10^{-4} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (5)$$

Een stationnaire toestand zal optreden wanneer door de diffusie evenveel van anode naar kathode teruggevoerd wordt. Denken wij daarom bij gegeven drukverschil een oogenblik den stroom uitgeschakeld en alle ionen door recombinatie tot neutrale moleculen hereenigd. Dan moet het gas door de capillair terugstroomen. Passen wij daartoe formule (1) toe, die onder deze omstandigheden [1]), overgaat in

$$q_1 = 38090\,\frac{D^3}{L}\,(p_2 - p_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (6)$$

Bij ingestelden stationnairen toestand moet zijn [2])

$$A\,\frac{760}{4p_{mm}}\,.\;2{,}3\,.\,10^{-4} = 38090\,\frac{D^3}{L}(p_2 - p_1)/p_b \quad . \quad . \quad . \qquad (7)$$

$= 38090\,.\,\frac{D^3}{L}\,.\,\Delta p$, wanneer men $p_2 - p_1 = \Delta p$ stelt [3]).

Zijn: de druk van het gas $p = \frac{(p_2 + p_1)}{2} = 0.15$ mm. $= 200$ baryes, $D = 0.2$ cm., $L = 5$cm.

$A = 400$ mA. dan is

$$\frac{400\,.\,760}{4\,.\,0{,}15}\,.\,2{,}3\,.\,10^{-4} = 8\;\frac{38090\,.\,10^{-3}}{5\,.\,200}\,.\,\Delta p\,.$$

$$\Delta p = \frac{5\,.\,760\,.\,400\,.\,200\,.\,2{,}3\,.\,10^{-4}}{15\,.\,38090\,.\,8\,.\,10^{-5}\,.\,4} = 335{,}5 \text{ baryes} = \boxed{0{,}29 \text{ mm.}}$$

Dit bedrag voor Δp is belangrijk grooter dan het experimenteel gevonden (nl. ca. $\boxed{0.08}$ mm.) bij de gesubstitueerde waarde van p. Dat de berekening een resultaat geeft, dat afwijkt van het experimenteel bepaalde getal was, gezien het willekeurige karakter der onderstellingen, niet anders te verwachten. Wanneer wij bijv. in het begin van § 5 sub *b* onze aannamen in dien zin veranderd hadden, dat bij ontlading der positieve ionen niet 50 °/₀ doch slechts 15 °/₀ minder

[1]) Aangenomen is $T = 2800^8$. (watergekoelde capillair-wand).

[2]) p_{mm} stelt den druk voor uitgedrukt in millimeter kwik, p_b dien in baryes.

[3]) In het tweede lid dezer vergelijking is een factor $1/p_b$ toegevoegd, omdat in vergel. 3 (resp. 6) q_1 (resp. q_2) gemeten wordt door het product van volume en druk (uitgedrukt in baryes), uit vergel. 5 daarentegen een volume bij een druk p resulteert.

moleculen gevormd worden, dan bij den overgang der negatieve ionen in den ,,neutralen" gastoestand, zouden wij voor het berekende drukeffect een waarde gevonden hebben van 0.087 mm. welke practisch in overeenstemming zoude zijn geweest met de empirisch gevondene.

c. Evenwel zal reeds de onderstelling, dat evenveel negatieve als positieve ionen aan het stroomtransport debet zijn, niet met de werkelijkheid overeenstemmen. Wij zouden echter, gelijk aanstonds aangetoond wordt, tot soortgelijke resultaten zijn gekomen, wanneer er bijv. op gerekend ware, dat per positief ion evenveel gasmoleculen bij ontlading ontstaan als per negatief ion, doch een grooter deel van het stroomtransport door de negatieve ionen geschiedt dan door de positieve [1]).

Nu is er voor de onderstelling, dat een grooter deel van het stroomtransport door de negatieve ionen geschiedt dan door de positieve wel een bepaalde grond aanwezig.

Reeds STARK gebruikt in zijn door ons aangehaalde verhandeling (BOLTZMANN-Festschrift 1904) voor lucht, wanneer de positieve en de negatieve ionen ,,molecuul-ionen" zijn, de formule $V_n = 1{,}37 \times V_p$, waarin V_n en V_p de onderscheiden specifieke snelheden der negatieve en positieve ionen zijn. Ook RATNER (Phil. Mag. (6) **32**, 441, 1916) gebruikt voor normale gevallen die waarde, er echter tevens op wijzend, dat, bij verandering van den gasdruk en van de electrische kracht, deze grootheid niet constant blijft. Nemen wij eens voor de verhouding $\frac{V_n}{V_p}$ de waarde 1, 3 aan, dan heeft het stroomtransport voor 56,5 % plaats door de negatieve ionen en voor 43,5 % door de positieve ionen $\left(\frac{100}{1{,}3+1} = 43{,}5\right)$.

Onder de in deze § 5 sub *c* hierboven omschreven condities vinden we dan, dat aan de anode, tengevolge van het stroomtransport, eene vermeerdering plaats vindt van $A\,\frac{760}{p}\,.\,0{,}23\,.\,10^{-3}\,.\,0{,}565$, terwijl de gashoeveelheid aan de anode verminderd wordt door het stroomtransport met $A\,\frac{760}{p}\,.\,0{,}23\,.\,10^{-3}\,.\,0{,}435$.

Blijft dus over een vermeerdering aan de anode van $A\,\frac{760}{p}\,.\,0{,}23\,.\,10^{-3}\,.\,0{,}13$.

[1]) Het is voorts aannemelijk, dat het te hooge resultaat o a. is te wijten aan het feit, dat ook bij het in beschouwing genomen druk-gebied voor een belangrijk deel vrije electronen de anode zullen bereiken. Wij komen hierop straks terug.

Evenzoo vindt men een vermindering aan de kathode van $A\frac{760}{p} . 0.23 . 10^{-3} . 0,13$.

Het verschil tusschen anode en kathode wordt dus

$$A\frac{760}{p} . 0,23 . 10^{-3} . 0,26 = A\frac{760}{4p} . 2,3 . 10^{-4} . 1,04.$$

Dus practisch hetzelfde als formule 5 van pag. 1175.

In menig geval zal het hier aangegeven punt van uitgang de voorkeur verdienen boven de onderstelling, welke in den aanvang van § 5 sub *b* werd geformuleerd.

Het is evenwel duidelijk, dat onder bepaalde omstandigheden negatieve ionen resp. electronen als attractie-kernen kunnen dienen. Men denke b.v. aan de condensatie-proeven van WILSON op verwant gebied. Dan zou het wel kunnen zijn, dat door de ontlading der negatief geladen deeltjes een groot aantal moleculen aan de anode vrij komt.

d. Geheel andere uitkomsten levert de toepassing van vergel. 3. Combineert men deze met (5) dan heeft men

$$\frac{A}{4} . \frac{760}{p_{mm}} . 2,32 . 10^{-4} = 136\frac{D^4}{L} p_b . (p_2 - p_1)/p_b \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Substitueeren wij dezelfde getallenwaarden als boven dan hebben wij:

$$\frac{400}{4} . \frac{760}{0,15} 2,32 . 10^{-4} = 136 \frac{16 . 10^{-4}}{5 . 200} . 2 . 10^2, \Delta p .$$

$$\Delta p = 2700 \text{ baryes} = \boxed{2,0 \text{ mm.}},$$

welke waarde een dusdanig aantal malen grooter is dan de waarneming voor dit drukgebied, dat men van een geheel andere grootte-orde moet spreken.

De experimenten leeren bovendien, dat er geen sprake van kan zijn, dat het drukeffect omgekeerd evenredig is aan den gasdruk, gelijk uit formule 8 zoude voortvloeien. In werkelijkheid blijkt experimenteel, voor drukgrenzen, welke tusschen 0,2 en 0,5 mm. gelegen zijn, de waarde van Δp niet of zeer weinig met p te veranderen, hetgeen met formule 7 in overeenstemming is. Wij moeten dus formule 8 verwerpen. Afgezien van de o. a. in de volgende paragraaf aangegeven critiek verdient dus formule 7 verre de voorkeur.

e. Wij mogen tevens niet verzuimen erop te wijzen, dat uit vergel. 7 volgt, dat Δp evenredig is met de stroomsterkte, hetgeen, zooals reeds door ons vroeger (zie proefschrift) is medegedeeld, ook experimenteel voor stikstof is vastgesteld.

Het kan evenwel voorkomen, dat bij hoogere stroomdichtheden

andere dragers optreden, gelijk bijv. bij argon zeer waarschijnlijk is. Helaas ontbreken ons voldoende quantitatieve gegevens omtrent de afhankelijkheid van het druk-effect ten opzichte van de stroomdichtheid bij dit gas.

In het algemeen kan men a priori zeggen, dat het drukeffect niet een eenvoudige functie van den gasdruk kan zijn, aangezien, gelijk bekend is, bij belangrijke variaties van den druk andere dragers zullen optreden. Men zal er niet steeds met éénzelfde onderstelling kunnen komen. Bij zeer lage drukken en bij hooge potentiaal-verschillen zullen in plaats van geladen atomen of moleculen, electronen in zoo belangrijke mate aan de electroden tot ontlading kunnen komen, dat het druk-effect zelfs van teeken omkeert (Stark, Wehnelt en Frank l.c.). Wij hebben in dien zin op pag. 1171 een onderscheid in twee categorieën gemaakt.

De voorstaande berekeningen zijn dan ook slechts, gelijk reeds aan het einde van § 5 sub *a* is opgemerkt, weergegeven, om te laten zien, dat het verschil in eigenschappen der positieve en negatieve ionen inderdaad belangrijke drukeffecten kan teweegroepen, welke van geheel andere grootte-orde zijn, dan die, welke als direct gevolg van den electrischen wind zijn op te vatten. Wij moeten dus ook te dezer plaatse, afgezien nog van de in de volgende paragraaf aangegeven critiek, vaststellen, dat in het algemeen de zich afspelende verschijnselen, vooral bij hooge gasdrukken zeer gecompliceerd zijn. Men kan daarom ten opzichte van een bevredigende, mathematische behandeling van dit onderwerp niet optimistisch zijn.

6. *Critiek; wijziging in de physische opvatting.*

Zoowel vergelijking 7 als vergelijking 8 zijn verkregen door combinatie van vergelijking 5 met diffusie vergelijkingen. Wij herinneren eraan, dat in § 5 sub *b* onderstellenderwijs werd aangegeven: „Denken wij bij gegeven drukverschil een oogenblik den stroom uitgeschakeld en alle ionen door recombinatie tot neutrale moleculen hereenigd; dan moet het gas door de capillair terugstroomen". Daarna worden dan de diffusiewetten toegepast.

In werkelijkheid echter doet men de metingen, terwijl de stroom *niet* is uitgeschakeld.

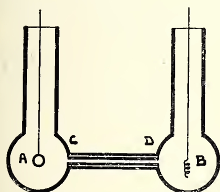
In de capillaire „stroomings"buis spelen zich dan enorm ingrijpende processen af. Wij mogen daar niet zonder meer de geldigheid der diffusie-formules 6 of 3 aanvaarden. Integendeel. Op soortgelijke gronden als wij vroeger bij een andere gelegenheid elke thermodynamische berekening van electrochemische gasreacties principieel

verwierpen, zullen wij ook hier de toepassing der normale diffusie formules niet zonder bedenking kunnen aanvaarden. Wij verwijzen voor een en ander kortheidshalve naar het betreffende deel van bedoelde verhandeling [1]).

Het lijkt echter niet geheel zonder belang, een en ander ook nog op directe wijze te demonstreeren.

Wij vermeldden n.l. reeds vroeger, dat per milli-ampère wordt getransporteerd $\frac{760}{p} . 2,3.10^{-4}$ ccm. eenwaardige ionen.

Substitueeren wij hierin bijv. $A = 435\, mA$ $p = 0,76$ mm. dan zou daaruit volgen, dat ook bij den stationnairen toestand per seconde uit de capillair 96 ccm. (op kamertemp. herleid) gas stroomde, terwijl de inhoud van de geheele capillair slechts 0,2 ccm. bedraagt, waarbij men nog bedenke, dat het gas in de capillair een zeer hooge temperatuur, dus zeer geringe dichtheid bezit. Dit is onaannemelijk. Al moeten wij uit het feit, dat het drukeffect aan de anode (bij de aangegeven waarde van p) met een verhooging van druk overeenkomt, concludeeren, dat aan de anode in hoofdzaak geladen atomen en moleculen worden ontladen; stellig moeten wij uit het zoo juist gegeven getallenvoorbeeld afleiden, dat de electriciteitsgeleiding in de lichtende zuil in zeer belangrijke mate door vrije electronen geschiedt, welke bij het uittreden in de bolvormige ruimte A met materie worden beladen (zie fig.). Verder ontdaan van eenig mathematisch kleed komen wij daarmede tot een physische opvatting, welke inderdaad van die moet afwijken, welke tot de combinatie van verg.el. (5) met de diffusie-vergelijkingen leidde.



De toepassing der gewone diffusiewetten betreffende terugstrooming van gas door CD blijkt nu tegelijk wel zeer bedenkelijk. *Immers de gasmoleculen, welke ten deele van ontlading van ionen aan de anode afkomstig zijn en uit de ruimte A in C zouden willen treden, zullen grootendeels door de uit CD „jachtende" electronen uiteengeslagen en geladen worden en dan opnieuw aan het electrische veld onderworpen zijn.*

Nemen wij ten slotte aan, dat voor drukken tusschen 0,4 en 1 mm. gelegen, men niet met sterke veranderingen in de dragers der electriciteit te maken heeft, dan wordt ook langs dezen weg de geringe variabiliteit van Δp met den gasdruk, welke voor dit gebied bij

[1]) L. HAMBURGER. Chem. Weekblad **16**, 664 (1919).

verschillende gassen is waargenomen, verklaarbaar (zie bijv. diss. p. 92).

Tevens is de toename van Δp met de stroomdichtheid gemakkelijk in te zien. Want voor het geval de aard der dragers zich niet met de stroomdichtheid wijzigt — hetgeen men voor het experimenteel bestreken gebied op een enkele uitzondering na (argon) wel kan aannemen — dan zal men voor formule 5 in de plaats kunnen stellen

$$q = \frac{1}{a} . A . \frac{760}{p} . 2{,}32 . 10^{-4} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

waarin a bij constanten gasdruk en niet sterk varieerende spanning een constante is, welker waarde vele malen de eenheid is. Stellen wij

$$\frac{760}{a\,p} . 2{,}32 . 10^{-4} = b$$

dan wordt (9):

$$q = b . A \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Ook omtrent de diffusie kunnen wij iets naders zeggen: Zoowel formule (1) als (2) leert, dat de diffusie evenredig met Δp is. Zij moet in verband met de electrische condities ook een functie zijn van variabelen van electrischen aard. De eenige drijvende kracht voor de diffusie is evenwel Δp en daarmede moet dus steeds de terugstrooming evenredig zijn. Wij kunnen dus schrijven:

$$q = \Delta p . \varphi (x, y \ldots) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Zoodra er in de anode ruimte enkele ccm. van het sterk verdunde gas bijgekomen zijn, stelt zich de stationnaire toestand in.

Combinatie van (11) met (10) geeft:

$$b . a . = \Delta p . \varphi (x, y \ldots)$$

of:

$$\Delta p = A . b . \varphi' (x, y) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

waardoor de evenredigheid van Δp met A tot uitdrukking komt.

7. *Over de centra der luminescentie.*

a. Wij hebben in ons proefschrift aan de hand van de verkregen experimenteele intensiteits-metingen bij gassen en mengsels van gassen aan de beschouwing van het mechanisme der electro-luminescentie aandacht gewijd. Mede in verband met het thans nader beschouwde drukeffect, willen wij hieraan eenige uitbreiding geven.

Herinneren wij er allereerst aan, dat de objectieve intensiteitsmetingen leerden, dat de intensiteit der lichtemissie van een gas evenredig met de toegevoerde energie is, zoolang bij verandering

der electrische variabelen niet een verandering in het karakter der centra van lichtemissie optreedt.

Nadat J. STARK dit reeds theoretisch voor geringe optische dikte had afgeleid (Ann. d. Phys. (4) **14**, 506, (1904)), is C. D. CHILD hierop later teruggekomen (Phil. Mag. (6) **27**, 278 ('14); Phys. Rev. (2) **15**, 33 ('20)).

Juist uit het feit, dat de hoeveelheid geëmitteerd licht bij benadering evenredig is met de stroomsterkte, volgt, dat de lichtemissie in principe noch te wijten is aan ionisatie, noch aan recombinatie (na voorafgaande ioniseering). Het is bekend, dat het experimenteel waarschijnlijk is gemaakt, dat ook zonder ioniseering lichtemissie kan plaats vinden. Dit is trouwens in overeenstemming met de theorie van BOHR c. s., welke concludeert, dat er straling optreedt, wanneer een electron van een meer naar buiten gelegen baan naar een meer naar binnen gelegen overspringt, waarbij dan de onderstelling is te voegen, dat in de meeste gevallen van electrische ontlading het electron, dat van de eene baan in de andere valt, nimmer geheel van de kern is gescheiden geweest.

CHILD toont aan, dat wanneer de lichtemissie te danken ware aan de recombinatie van ionen, deze emissie bij benadering evenredig moest zijn met de tweede macht van de stroomsterkte; en hetzelfde zou gelden, wanneer men ioniseering voor oorzaak der lichtemissie aanzag. Terwijl het aantal recombinaties uit complete ioniseering resulteerend afhangt van het product van positieve en negatieve ionen en dus evenredig is met de tweede macht van de aanwezige electronen, hangt het aantal partieele ioniseeringen [1]) alleen van het aantal aanwezige electronen af, dat de partieele ioniseering veroorzaakt. Dit is dientengevolge evenredig met de eerste macht van het aantal aanwezige electronen.

De voorgaande berekeningen [2]) hebben geleerd, dat inderdaad in de lichtende zuil electronen in grooten getale aanwezig zijn en dat het stroomtransport daardoor in overwegende mate geschiedt. Daarmede is aangetoond, dat de stroom bij benadering evenredig is met het aantal aanwezige electronen. Met het laatste is het aantal partieele ioniseeringen evenredig, waaruit dan direct volgt de evenredigheid der lichtemissie met de stroomsterkte. Men zal immers geredelijk inzien, dat het aantal recombinaties voortvloeiend uit partieele ioniseering, evenredig is met het aantal partieele ioniseeringen.

b. Het is duidelijk, dat ons inzicht omtrent de centra der licht-

---

[1]) Onder partieele ioniseering zij verstaan de vergrooting van den afstand van één der electronen tot de atoomkern, zonder dat afscheuring plaats vindt.

[2]) Vergel. § 5*c*·noot en § 6.

emissie bij electrische ontladingen (ook voor enkelvoudige gassen) verdiept kan worden door een nadere kennis van wat voorvalt bij mengsels van gassen. Naar aanleiding van voorafgaande onderzoekingen omtrent botsingen van electronen met gasmoleculen hebben FRANK en HERTZ in 1914 omtrent mengsels van gassen een theoretische opvatting nader gepreciseerd, aannemend dat bij electro-positieve- en edelgassen de electronen elastisch met de gasmoleculen botsen, zoolang de energie niet dat bedrag overschrijdt, hetwelk met de ioniseeringsspanning correspondeert. Zij leiden af, dat bij mengsels van gassen de lichtemissie overwegend geschiedt door het gas met de geringste ioniseeringsspanning. Inderdaad blijkt deze theorie in menig geval qualitatief in overeenstemming met de ervaring te zijn. Reeds in ons proefschrift hebben wij op de afwijking bij mengsels van argon en kwik gewezen en in het Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie (18, 43, ('18)) er de aandacht op gevestigd, dat het experimenteele resultaat de opvatting bevestigt, dat voor kwik de bepaling der ioniseeringsspanning op 10 Volt de voorkeur verdient boven de vroeger aangegeven waarde (5 Volt). Inmiddels hebben wij in ons proefschrift ook reeds op bezwaren tegen de theorie van FRANK en HERTZ gewezen, o. a. op grond daarvan, dat lichtemissie ook zonder ioniseering kan plaatsvinden. Inderdaad is een wijziging van de aangeduide theorie door FRANK en HERTZ zelf in aansluiting op de resultaten van BOHR niet uitgebleven (Phys. Zeitschr. 20, 132 ('19)).

De noodzakelijkheid dezer wijziging vloeit in het bizonder voort uit het feit, dat ook bij beneden de ioniseeringsspanning gelegen waarden electrische ontladingen door gassen kunnen tot stand komen. FRANK en HERTZ lieten daarom hun opvatting der volkomen elastische botsing varen en nemen in aansluiting aan de theorie van BOHR, evenals CHILD, aan, dat bij de botsing van een atoom met een electron, bij voldoende energie van het laatste, een verspringing van één der electronen van het atoom naar een meer naar buiten gelegen baan kan plaats hebben. Het is nu denkbaar, dat een terugspringen in de normale baan plaatsvindt onder lichtemissie, doch ook dat, voordat het hiertoe komt, het „erregte" atoom opnieuw een botsing met een ander electron ondergaat, zoodat een verdere verspringing plaats heeft enz. enz., tot eindelijk de partieele ioniseering in een volledige kan zijn overgegaan.

c. Wij zien dus hier, dat de optische verschijnselen noodzaken tot het aannemen van gedislokeerde atomen. Zelfs bij een edelgas zullen in de ontladingsbaan veelsoortig deeltjes voorkomen, al naarmate de dislokatie der atomen meer of minder sterke vormen heeft

aangenomen. Wanneer wij met moleculen te maken hebben, d. w. z. met atoom complexen, zal het beeld nog veel meer samengesteld zijn. Immers van ieder der atomen in het molecuul kan één der electronen in de „buitenbaan" van het betreffende atoom in een abnormale conditie verkeeren. Met dit gecompliceerde beeld der tallooze soorten gedislokeerde moleculen correspondeert de ontzaglijke samengesteldheid der moleculaire spectra.

Dit is voor den chemicus van belang. Op zichzelf reeds doet het feit, dat aan de electronen der „buitenste schaal" de bepaling der chemische en optische eigenschappen wordt toegeschreven, duidelijk het groote belang zien, dat de chemicus er bij heeft om de wetten, die de optische eigenschappen beheerschen, te kennen, aangezien hem dit nader inzicht moet verschaffen in de wetten, die de chemische eigenschappen beïnvloeden. Maar bovendien heeft H. J. Prins er reeds in 1912 de aandacht op gevestigd, dat dezelfde factoren, die de chemische eigenschappen beïnvloeden, dit op analoge wijze de katalytische doen. Wij meenen hieruit te mogen concludeeren, dat de buitenste electronen ook de katalytische eigenschappen bepalen [1]). Nu is het bijzonder opvallend, dat het ter verklaring der katalytische verschijnselen noodzakelijk bleek het begrip van gedislokeerde moleculen, resp. atomen in te voeren, (J. Böeseken), lang voordat men tot bovenstaande consequenties op optisch gebied was gekomen. Wij hebben hier dus met een bewijs van het bestaan der gedislokeerde toestanden te maken op twee zeer uiteenloopende gebieden. Het komt ons voor, dat deze gedachtengang voor de nadere motiveering der theorie der katalyse, als boven aangeduid, van belang is.

d. In verband met het voorgaande is het ook noodig aandacht te wijden aan de door W. Kossel en A. Sommerfeld uitgesproken, „verschuivings"wet (Berichte der Deutsche phys. Ges. **21**, 244, 1919), welke zegt, dat het vonkenspectrum van ieder element hetzelfde karakter heeft als het boogspectrum van het element, dat er in het periodieke systeem aan voorafgaat. Reeds in 1916 had W. Kossel (Ann. d. Phys. (4) **49**, 229, 1916) verband gelegd tusschen molecuulvorming en atoombouw, waarbij o.a. als basis de aanname wordt aanvaard, dat de elementen uit iedere verticale rij van het periodiek systeem door eenzelfde bepaald aantal buitenste electronen zijn gekenmerkt, welk aantal, opgaande tot het getal 8, telkens **1** grooter is dan dat van de voorafgaande verticale rij.

Wordt nu door ioniseering een electron aan het atoom onttrokken

---

[1]) Vergl. ook L. Hamburger. Chem. Weekblad **16** (1919).
A. E. Lacomblé, Zeitschr. f. phys. Chem. **93**, 269 ('19).

dan verplaatst het zich in zijn optisch gedrag, dat immers door de buitenste electronen wordt bepaald naar de voorafgaande verticale rij.

Deze opvatting leert ons, dat ook bij volledige ioniseering de lichtemissie in hoofdzaak bepaald wordt door de achtergebleven atoomrest (ion) en niet door het terugkeeren van het afgescheurde electron tot het ion.

e. En hier ligt dan naar onze meening de verbindingsschakel tot de opvatting, welke J. J. THOMSON nog korten tijd geleden naar voren heeft gebracht, waarbij hij aanneemt, dat de electro-luminescentiestraling bij voorkeur geschiedt bij recombinatie van vrije electronen met ionen (Phil. Mag. **37**, 419, 1919) [1]).

Na het bovenstaande is deze opvatting o.i. niet zonder meer te te handhaven. Maar wel is het duidelijk, dat juist bij opwekking van straling door een krachtige uitwendige electrische energiebron ionen moeten optreden en deze resten zelf zijn inderdaad aan de krachtige lichtuitzending in hoofdzaak debet.

Dat bij combinatie van het ion met een electron een aanzienlijke beroering in het molecuul optreedt, welke eveneens tot lichtemissie der verschillende „erregte" toestanden aanleiding geeft, is duidelijk. Dat dusdanige lichtemissie plaats heeft bij bedoelden terugkeer is, voor het gebied der phosphorescentie, door P. LENARD experimenteel zeer waarschijnlijk gemaakt.

8. *Samenvatting.*

Resumeeren wij, dan leeren de uit het proefschrift van den schrijver en de voorgaande berekeningen resulteerende consequenties:

1. De waargenomen drukeffecten zijn in hoofdzaak te wijten aan het verschil in het aantal moleculen, dat bij de ontlading der positieve en negatieve ionen aan anode en kathode ontstaat. De electrische wind speelt in directen zin slechts een zeer ondergeschikte rol. De grootte der drukverschillen varieert met aantal, massa, lading, beweegelijkheid der positieve en negatieve ionen. Vandaar de afhankelijkheid van de electrische variabelen, den gasdruk, den aard van het gas.

Het blijkt mogelijk tot een physische interpretatie van de factoren, die tot het drukeffect (Δp) leiden, te komen, welker consequenties tevens met de afhankelijkheid van Δp van verschillende variabelen in overeenstemming zijn.

2. In de lichtende positieve zuil komen met massa beladen positieve en negatieve ionen voor, alsmede in aanzienlijke mate

[1]) Vergel. ook Engineering **107**, 410 (1919).

electronen. Het stroomtransport wordt in hoofdzaak door de laatste tot stand gebracht.

3. De consequenties sub 1 en 2 vormen op het gebied der electroluminescentie experimenteel en logisch een steun voor de theorieën en opvattingen van CHILD, FRANK en HERTZ en tot op zekere hoogte die van THOMSON als boven aangeduid.

4. De buitenste electronen van het atoom bepalen de katalytische eigenschappen. Het bestaansrecht der aanname van gedislokeerde toestanden bij de theorie der katalyse wordt langs optischen weg bevestigd.

Dordrecht, Maart 1920.

Wiskunde. — De Heer BROUWER biedt een mededeeling aan: „*Over éénéénduidige, continue transformaties van oppervlakken in zichzelf*". (Zesde mededeeling) [1]).

(Medegedeeld in de vergadering van 27 Maart 1920).

De opsomming aller transformatieklassen, die in de vijfde mededeeling over dit onderwerp voor den bol is verricht, zal hier worden uitgevoerd voor het projectieve vlak.

Zij t een eenduidige continue transformatie van het projectieve vlak π in zichzelf, k een eenzijdige enkelvoudige gesloten kromme van π, h de verdubbeling van k, G het in π door h omsloten tweezijdige gebied, k' het beeld van k voor t. We zullen t *van de eerste* of *van de tweede soort* noemen, naarmate k' eenzijdig of tweezijdig is. Een transformatie van de eerste en een van de tweede soort kunnen klaarblijkelijk nimmer tot dezelfde klasse behooren.

§ 1. *De transformatieklassen der eerste soort.*

Zij T een der beide door t bepaalde afbeeldingen van $G + h$ op de tweezijdige verdubbeling β van π, G' resp. h' het beeld van G resp. h voor T, I de inhoud van β voor een bepaalde elliptische metriek van π. Als we dan G en β van passende indicatrices voorzien, is de *totale inhoud* van G' (d.w.z. de inhoud van een willekeurige simpliciale approximeering van G') gelijk aan $\frac{2n+1}{2} I$, waarin n een niet-negatief geheel getal is, dat we den *graad* van t zullen noemen. Alle transformaties der eerste soort, die tot dezelfde klasse behooren, bezitten klaarblijkelijk denzelfden graad.

Om ook de omgekeerde stelling te bewijzen, zullen we twee methodes aangeven, waarvan de eerste het gestelde tot het resultaat der vijfde mededeeling over dit onderwerp terugbrengt, de tweede met den bewijsgang dier mededeeling parallel loopt.

Eerste methode. We construeeren in G een enkelvoudige gesloten kromme r_2 en een daarbinnen gelegen enkelvoudige gesloten kromme r_1, verstaan onder G_1 het binnengebied van r_1, onder G_2 het tusschen-

---

1) Vgl. deze Verslagen XVII, p. 741; XVIII, p. 106; XIX, p. 737; XX, p. 24; XXI, p. 300 (1909—1912).

gebied van r_1 en r_2 en onder G_3 het tusschengebied van r_2 en h. Indien voor T de krommen h en r_1 beide ééneénduidig in denzelfden zin op denzelfden grooten cirkel m, die β in twee door T achtereenvolgens met de graden n en $n+1$ bedekte helften β_1 en β_2 verdeelt, de kromme r_2 op den in β_2 gelegen pool P van m, en de gebieden G_2 en G_3 beide ééneénduidig op het door P en m begrensde gebied worden afgebeeld, zullen we t een *naar P gereduceerde transformatie van den graad n* noemen. Op grond van het resultaat der vijfde mededeeling over dit onderwerp kunnen we twee willekeurige naar P gereduceerde transformaties van den graad n *onder vasthouding der er door bepaalde afbeeldingen van r_2 en h* continu in elkaar overvoeren.

Hiermede echter hebben we ons doel bereikt: *immers een willekeurige transformatie der eerste soort kunnen we gemakkelijk continu in een naar P gereduceerde overvoeren,* door namelijk allereerst aan h' de vereischte gedaante te geven, waarna het proces zonder moeite onder vasthouding van alle punten van h' kan worden beëindigd.

Tweede methode. Indien h' ééneénduidig beeld van h en een enkelvoudige gesloten kromme is, die β in twee door T met de graden n en $n+1$ bedekte helften β_1 en β_2 verdeelt, en verder T een enkelvondig vertakte Riemannsche afbeelding is, wier vertakkingspunten alle in β_2 gelegen zijn, zullen we t een *genormaliseerde transformatie van den graad n* noemen. We kunnen in dat geval in β_2 volgens de methode van Lüroth-Clebsch een zoodanig kanonisch systeem van vertakkingssneden met daarbij behoorende rangschikking der bladen aanbrengen, dat h' in het eerste blad komt te liggen. Uit deze opmerking volgt onmiddellijk, dat *alle genormaliseerde transformaties van den graad n tot dezelfde klasse behooren.*

Om nu te bewijzen, dat alle transformaties der eerste soort van den graad n tot dezelfde klasse behooren, *onderwerpen we een willekeurige transformatie t der eerste soort aan een passende continue wijziging, die haar tenslotte in een kanonische transformatie overvoert.* We noemen hierbij t een kanonische transformatie, indien h' ééneénduidig beeld van h en een groote cirkel is, en indien n binnen G gelegen elkaar niet snijdende enkelvoudige gesloten krommen door T elk in een enkel punt van β worden overgevoerd, terwijl de door deze krommen bepaalde gebieden alle met den graad $+1$ ééneénduidig en continu worden afgebeeld, de niet aan h grenzende op den enkelvoudig of meervoudig gepuncteerden bol β, het aan h grenzende op een door h' omsloten, in het algemeen eveneens enkelvoudig of meervoudig gepuncteerde helft van β. Met deze continue

overvoering van een willekeurige transformatie der eerste soort in een kanonische transformatie zullen we ons doel bereikt hebben: immers een kanonische transformatie t kan door een onbepaald kleine continue wijziging onder invariantie van alle punten van h' zoodanig worden vervormd, dat T een enkelvoudig vertakte Riemannsche afbeelding wordt, wier vertakkingspunten alle, niet alleen in β, doch ook in π, verschillend zijn, na welke vervorming haar verdere continue overvoering in één genormaliseerde transformatie geen moeilijkheid meer biedt.

Om echter aan een willekeurige transformatie der eerste soort door continue wijziging de kanonische gedaante te geven, behoeven we haar slechts eerst zoodanig te vervormen, dat h' ééneénduidig beeld van h en een groote cirkel wordt, en vervolgens onder invariantie van alle punten van h' de methode der vijfde mededeeling over dit onderwerp toe te passen: deze methode behoeft hier alleen in zooverre verandering, dat l. c. p. 303 onderaan ook een door h begrensd gebied g_{ν_h} optreedt, dat voor $\alpha^{(p)}$ niet nergens dicht wordt afgebeeld, terwijl we door een onbepaald kleine continue wijziging van $\alpha^{(p)}$ kunnen bereiken, dat geen verdere deelen der grens van g_{ν_h} met h samenhangen en het beeld van g_{ν_h} geen op h' gelegen vertakkingspunt bezit; verder treedt naast de l. c. p. 307 en 308 onderscheiden gebieden der eerste, tweede en derde soort nog *een enkel gebied der vierde soort* op, dat een der door h' op β omsloten bolhelften ééneénduidig en continu, hetzij positief of negatief bedekt, terwijl de l. c. p. 308, 3de alinea uiteengezette methode van continue vervorming eventueel ook moet worden gebruikt, om een gebied der tweede resp. derde soort met een aangrenzend negatief resp. positief gebied der vierde soort te vereenigen tot een enkel positief resp. negatief gebied der vierde soort.

§ 2. *De transformatieklassen der tweede soort.*

Zij weer T een der beide door t bepaalde afbeeldingen van $G + h$ op de tweezijdige verdubbeling β van π, dan wordt β door een willekeurige simpliciale approximeering van T hetzij overal met een even, hetzij overal met een oneven graad bedekt. In het eerste geval zullen we t een *even*, in het laatste geval een *oneven transformatie der tweede soort* noemen. Twee tot dezelfde klasse behoorende transformaties der tweede soort zijn hetzij beide even, hetzij beide oneven.

Zij ϑ het oppervlak met bolsamenhang, dat uit π wordt verkregen, door alle punten van k te identificeeren. Indien k' zich tot

een enkel punt reduceert, zullen we t een *in k gecontraheerde transformatie* noemen, en wel in het bijzonder een *enkelvoudige even resp. oneven in k gecontraheerde transformatie*, indien β voor T door ϑ met den graad 0 resp. met den graad 1 wordt bedekt. Op grond van de vijfde mededeeling over dit onderwerp *behooren dan alle enkelvoudige in k gecontraheerde transformaties van dezelfde pariteit tot dezelfde klasse.*

We zullen nu verder bewijzen, dat *alle transformaties der tweede soort van dezelfde pariteit tot dezelfde klasse behooren*, en wel door *een willekeurige transformatie t der tweede soort aan een continue wijziging te onderwerpen, die haar ten slotte in een enkelvoudige in k gecontraheerde transformatie overvoert.* Hiertoe wijzigen we t eerst tot een in k gecontraheerde transformatie, zoodat het beeld h' van h voor T in een enkel punt P van β overgaat en β voor T door ϑ met een zekeren graad m wordt bedekt. Noemen we Q het tegenpunt van P op β en vervormen we t zoodanig, dat h' achtereenvolgens alle liggingen van tweemaal doorloopen breedtecirkels tusschen P en Q verkrijgt, om zich ten slotte in Q samen te trekken, dan kunnen we zorgen, dat na deze vervorming β voor T door ϑ naar verkiezing met den graad $m+2$ of met den graad $m-2$ wordt bedekt. Door passende herhaling van dit proces kunnen we derhalve aan t de gedaante eener enkelvoudige in k gecontraheerde transformatie geven.

§ 3. *Het minimum-aantal invariante punten.*

Daar met een eenduidige continue transformatie van π in zichzelf twee eenduidige continue transformaties van β in zichzelf correspondeeren, die niet beide den graad -1 kunnen bezitten, dus niet beide vrij van invariante punten kunnen zijn [1]), *bezit een eenduidige continue transformatie van het projectieve vlak π in zichzelf minstens één invariant punt.*

Dat andererzijds *voor geen enkele transformatieklasse van π het minimum-aantal invariante punten meer dan 1 bedraagt* [2]), blijkt voor de klasse der eerste soort van den graad n uit de transformatie:

$$\begin{cases} tg\,\psi' = tg\,\psi + \cos\varphi \\ \varphi' = (2n+1)\,\varphi, \end{cases}$$

---

[1]) Vgl. Math. Annalen 71, p. 114.

[2]) Voor de oplossing van het analoge probleem voor den bol en de beide ringoppervlakken vgl. mijn in aansluiting aan een opstel van J. Nielsen in Math. Annalen 81 verschijnend artikel: „*Ueber die Minimalzahl der Fixpunkte bei den Klassen von eindeutigen stetigen Transformationen der Ringflächen*".

waarin φ en ψ lengte en breedte op β voorstellen; voor de even resp. oneven klasse der tweede soort uit de transformatie:

$$\begin{cases} \varphi' = \varphi \\ \omega' = 0 \text{ resp. } \omega' = 2\omega, \end{cases}$$

waarin φ en ω lengte en poolafstand op β voorstellen.

Scheikunde. — De Heer BÖESEKEN biedt een mededeeling aan van den Heer F. GOUDRIAAN over: „*De natriumaluminaten. Evenwichten in het stelsel Na_2O—Al_2O_3—H_2O.*"

(Mede aangeboden door den Heer F. M. JAEGER).

Inleiding.

In een vorige mededeeling [1]) werd een overzicht gegeven van de evenwichten, welke bij 30° in het stelsel: Na_2O—ZnO—H_2O kunnen optreden. Het bestaansgebied van het natriumzinkaat en de stabiliteitsverhouding tusschen ZnO en zinkhydroxyde werden hierbij o.a. vastgelegd. Met het oog op onze nog zeer geringe en onvolledige kennis aangaande de overeenkomstige verbindingen bij andere metalen, werd nu getracht ook bij enkele hiervan soortgelijke evenwichten vast te stellen. Het volgende geeft een beknopt overzicht van de resultaten, welke in het systeem: Na_2O—Al_2O_3—H_2O verkregen zijn.

Ofschoon het bestaan van aluminaten sinds lang vermoed is en sommige zelfs in gekristalliseerden toestand in de natuur schijnen voor te komen in enkele mineralen (o.a. de spinellen), is in de literatuur geen enkel nauwkeurig gegeven omtrent deze lichamen te vinden. Wel weet men, dat ook bij de verwerking van het mineraal bauxiet door ontsluiten met soda, het aluminium als aluminaat wordt gebonden, maar noch omtrent de samenstelling, noch omtrent de bestendigheid dezer verbindingen is men eenigszins georiënteerd.

Verschillende onderzoekingen zijn wel is waar in deze richting verricht, doch bij geen dezer heeft men de vaste phasen geisoleerd. De samenstellingen, welke men dus aan de aluminaten toekent, zijn langs min of meer indirecten weg bepaald en steeds zijn tegen de daarbij toegepaste methoden belangrijke bezwaren in te brengen. Het behoeft dan ook niet te verwonderen, dat de resultaten veelal in ernstige, onderlinge tegenspraak zijn. Een korte samenvatting van de tot dusver verkregen kennis omtrent de aluminaten, waaruit dit nader zal blijken, is de volgende:

CAVAZZI [2]) heeft het eerst het bestaan dezer verbindingen vermoed en ze formules van de gedaante: $NaAlO_2$ gegeven op grond van zijn

[1]) Deze Verslagen XXVIII, 159 (1919); Proceedings XXII, 179 (1919).

[2]) Gazz. chim. ital. **15**, 205 (1885).

waarneming, dat 1 gramatoom Al oplost op 1 grammolecuul NaOH. Soortgelijke waarnemingen werden ook door PRESCOTT [1]) en LYTE [2]) verricht. Geruimen tijd later werd door NOYES en WHITNEY [3]) een onderzoek ingesteld naar de grootte van het moleculairgewicht van de natriumverbinding, op grond van de vriespuntsdaling, welke bij het „oplossen" van Al in NaOH zou optreden. Daar hierbij echter geen merkbare verandering in het vriespunt plaats had, en dus het aantal deeltjes, vóór en na het oplossen gelijk moest zijn, besloten zij tot de samenstelling: $NaAlO_2$, dit zou dan in twee ionen gesplitst zijn en aldus evenveel deeltjes vormen als de oorspronkelijke NaOH-oplossing. Dat deze redeneering buitengewoon zwak is, en weinig geschikt als krachtig argument voor de samenstelling $NaAlO_2$, behoeft hier niet nader betoogd.

HERZ [4]) schrijft aan de aluminaten de samenstelling: Na_3AlO_3 en K_3AlO_3 toe, daar hij in oplossing de verhouding $Na : \frac{Al}{3}$ gelijk 1 : 1 vindt. Daarentegen komt WOOD [5]) op grond van soortgelijke proeven weder tot de samenstelling: $NaAlO_2$; hoewel uit zijn getallen de verhouding $NaOH : Al_2O_3$ vaak veel grooter blijkt, dan met deze samenstelling overeen zou komen.

HANTZSCH [6]) verrichtte geleidbaarheidsmetingen in aluminaatoplossingen van verschillende concentratie en concludeert hieruit, dat het aluminaat zich gedraagt als een zout van een éénbasisch zuur. Bij dergelijke zouten, die zelfs in tamelijk geconcentreerde oplossingen zeer belangrijk ontleed zijn, waarbij ten deele kolloïdaal $Al(OH)_3$ ontstaat, verliest deze geleidbaarheidsmethode haar waarde geheel. Men is zelfs in het geheel niet zeker van den aard der aanwezige ionen. De waarnemingen van HANTZSCH kunnen ons dus omtrent de samenstelling dezer zouten niets leeren.

Ten slotte kan nog vermeld worden, dat door SLADE [7]) getracht is de samenstelling op te sporen, door toepassing van de massawerkingswet op aluminaatoplossingen, welke met $Al(OH)_3$ in evenwicht zijn. Het bedenkelijke hiervan is, dat in verdunde oplossingen, de oplosbaarheid van $Al(OH)_3$ uiterst gering is, zoodat kleine waarnemingsfouten een zeer grooten invloed op de einduitkomst krijgen.

---

1) Journ. Amer. Chem. Soc. **2**, 27 (1880).
2) Chem. News **51**, 109 (1885).
3) Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 694 (1894).
4) Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**, 155 (1900).
5) Journ. Chem. Soc. **93**, 411 (1908).
6) Zeitschr. f. anorg. Chem. **30**, 296 (1902).
7) Zeitschr. f. Elektroch. **17**, 261 (1911).

In de sterke, betrekkelijk visceuze NaOH-oplossingen, waarin de oplosbaarheid goed meetbaar is, wordt het ontoelaatbaar de wet der massawerking toe te passen. Een behoorlijke konstante is dan ook niet te verwachten.

Het eenige nauwkeurige gegeven, betreffende de samenstelling der aluminaten, is het door SHEPHERD en RANKIN [1]) bepaalde smeltdiagram van het stelsel: $CaO—Al_2O_3$. Hierbij bleek, dat tusschen deze beide componenten vier verbindingen bestaan.

De vormen, waarin aluminiumhydroxyde kan voorkomen.

Op soortgelijke wijze als in de vorige mededeeling beschreven is, werd getracht de oplosbaarheidslijn (p en T constant) in dit systeem vast te stellen. Ook hier werden de bepalingen bij 30,0° C. uitgevoerd. Het gebruikte NaOH was uit natrium bereid; het water gedistilleerd en direct vóór het gebruik uitgekookt. Langs verschillende wegen bereid aluminiumhydroxyde werd bij de bepalingen toegevoegd. Het blijkt n.l., dat *deze verbinding al naar gelang van de bereiding, verschillende eigenschappen vertoont.* De gebruikte preparaten waren als volgt bereid:

A Aluminiumhydroxyde.

Preparaat α. Dit werd verkregen door een aluminiumzout (sulfaat of chloride) te precipiteeren met de noodige hoeveelheid ammoniak. Het zeer volumineuze, gelachtige neerslag werd vervolgens afgezogen en volledig uitgewasschen, hetgeen geruimen tijd vorderde. De aldus verkregen gel werd bij 130°—140° gedroogd; ze maakte daarna den indruk eener ingedroogde gel en was zeer hard en glasachtig. Een constante samenstelling bezit een dergelijk product niet, al naar gelang van den duur der verhitting varieert het watergehalte. Bij het gebruikte preparaat was de verhittingstijd zoodanig gekozen, dat de empirische samenstelling ten naaste bij met $Al(OH)_3$ overeenkwam. Het watergehalte bedroeg: 33.81 °/₀ (theoretisch voor $Al(OH)_3$ . . . 34.57 °/₀). De deeltjes van dit preparaat vertoonen zelfs bij langdurig schudden met gedistilleerd water geen of nagenoeg geen merkbare zwelling. Zijn ze echter in aanraking met NaOH-oplossingen sterker dan ± 2 normaal, dan zwellen zij weder zeer snel tot zeer volumineuze producten. Dit verschijnsel maakt de evenwichts-instelling bijzonder moeilijk: de gezwollen deeltjes bezinken uiterst langzaam.

Preparaat β. In een geheel anderen toestand is aluminiumhydroxyde te verkrijgen, uitgaande van de oplossing van een aluminaat. Ver-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 68, 370 (1910).

mindert men hierin langzamerhand de alcaliniteit door voorzichtig toevoegen van een verdund zwak zuur (inleiden van CO_2 b.v.), dan slaat het hydroxyde neer in een zeer compakten, kristallijn uitzienden vorm. Aanduidingen voor het bestaan van dezen vorm, zijn bij verschillende onderzoekers te vinden[1]; VAN BEMMELEN kent dit product de formule: $Al_2O_3 . 3H_2O$ toe, later is het door RUSS[2]) opnieuw onderzocht. Deze komt tot dezelfde formule en vindt, dat de afscheiding des te spoediger en vollediger plaats heeft, naarmate de verhouding: $Na_2O : Al_2O_3$ in de oplossing dichter nadert tot de waarde: 1.24 : 1. De meest geschikte bereiding van dezen vorm van het hydroxyde bleek mij de volgende. Aan een oplossing van 25 Gr. NaOH in 110 cM^3 water, wordt bij kleine hoeveelheden tegelijk, toegevoegd 13.5 Gr. aluminium. Nadat de reaktie is afgeloopen, wordt de oplossing snel gefiltreerd en daarna eenige dagen open aan de lucht gelaten. Reeds spoedig begint het hydroxyde zich af te zetten en naarmate door voortgezette inwerking van het CO_2 uit de lucht de OH'-ionen concentratie afneemt, wordt de hoeveelheid hydroxyde geleidelijk grooter. Tenslotte wordt het preparaat afgefiltreerd en volledig uitgewasschen; adsorptie van ionen vertoont dit in veel geringere mate dan preparaat *a* zoodat het reinigen belangrijk gemakkelijker is. RUSS vermeldt, dat zijn preparaat zelfs bij 500-voudige vergrooting nog niet duidelijk kristallijn bleek; ook met het door mij verkregen product was dit het geval. Bij 600-malige vergrooting was een duidelijke kristalstruktuur niet waarneembaar. De meening van vroegere onderzoekers, dat men hier te maken heeft met een kristallijnen vorm van het hydroxyde, is dus nog voorbarig.

De analyse van het preparaat na drogen op 110° tot constant gewicht, leverde: 34,29 °/₀ H_2O. . . . 65,62 °/₀ Al_2O_3 overeenkomende met de samenstelling: $Al_2O_3 . 3H_2O$.

Koolzuur was in het product niet aantoonbaar, zoodat het à priori niet onwaarschijnlijke vermoeden, dat wellicht basische carbonaten van aluminium ontstaan zouden zijn, niet bevestigd werd. Het preparaat maakte ook bij sterke vergrooting een volkomen homogenen indruk; zelfs bij langdurige aanraking met water vertoonen de deeltjes geen zwelling en veranderen niet van uiterlijk. Omtrent het gedrag ten opzichte van NaOH-oplossingen, komen we later bij de bespreking der evenwichten, terug. Opgemerkt kan nog worden,

[1]) BONSDORFF. Pogg. Ann. **27**, 275 (1834).
BECQUEREL. Compt. rend. **67**, 1061 (1868); **79**, 82 (1874).
KRAEMER. Archif. pharm. [2], **79**, 268 (1854).
VAN BEMMELEN. Rec. trav. chim. Pays-bas. **7**, 75 (1888).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **41**, 216 (1904).

dat de deeltjes des te fijner, zanderiger en compakter zijn, naarmate men de afscheiding van het hydroxyde langzamer en geleidelijker laat plaats hebben. Leidt men b.v. plotseling een stroom CO_2 in de aluminaatoplossing, dan is het precipitaat merkbaar vlokkiger en grover van korrel, dan wanneer men het door langdurig staan aan de lucht laat ontstaan.

Preparaat γ. Een zeer merkwaardige, voor zoover mij bekend is, in de literatuur nog niet beschreven vorm van het hydroxyde, ontstaat als volgt. De gedroogde deeltjes van preparaat *α*, welke geheel het uiterlijk eener ingedroogde gel vertoonen, zwellen in zuiver water niet, in *geconcentreerde* NaOH-oplossingen zeer sterk. Het bleek nu, dat ze, bij lang schudden met *verdunde* loogen, niet alleen geen zwelling geven, maar zelfs overgaan in *een fijn gekristalliseerd product.* Deze overgang gelukt het best, wanneer de sterkte der loog ligt tusschen 0,5 en 2,0 normaal, terwijl voortdurend krachtig geschud wordt. Meestal duurde het een paar maanden vóór de omzetting volledig had plaats gevonden. Het best is zij microscopisch te vervolgen; het oorspronkelijke beeld: gelachtige, zeer onregelmatig gevormde deeltjes, van verschillende grootte verdwijnt op den duur en in plaats hiervan neemt men waar: staaf- tot plaatvormige deeltjes zeer regelmatig van vorm en grootte. Dat we hier met een gekristalliseerde phase te doen hebben, bleek geen oogenblik twijfelachtig: bij 600-voudige vergrooting waren de kristallen duidelijk waarneembaar. De lengte bedroeg 8—20 μ, de breedte $\pm$ 3 μ; ze zijn zwak dubbelbrekend.

Het merkwaardige hiervan is vooral, dat we hier te maken hebben met een *directen overgang van den geltoestand in den kristallijnen toestand,* waarvan tot dusver nog geen voorbeelden met zekerheid geconstateerd zijn. Waar we zien, dat al naar gelang van de OH'-ionen concentratie het aluminiumhydroxyde-gel kristalliseert of zwelt tot amorphe deelen, zoo pleit dit wel zeer sterk voor den continuen samenhang tusschen den gekristalliseerden en den amorphen toestand der materie. Wel is deze op grond van verschillende verschijnselen vermoed, doch het directe experimenteele bewijs ontbreekt nog. De systematische bestudeering der kristallisatie en zwelling bij dergelijke lichamen als het aluminiumhydroxyde, kan waarschijnlijk ons inzicht in dezen samenhang verbeteren. In elk geval is de zwelling van het aluminiumhydroxyde als functie der $H^{\cdot}$ en OH'ionen concentratie merkwaardig en een nadere studie hieromtrent is dan ook in gang.

Bij het gebruik van preparaat γ dient er steeds nauwkeurig op gelet te worden, dat het geen gelachtige deeltjes van preparaat *α*

meer bevat. Deze toch bezitten een grootere oplosbaarheid in loogen, zoodat men in dit geval niet de zuivere oplosbaarheid van γ zou meten. Een microscopische controle van γ werd daarom bij alle volgende bepalingen toegepast.

De analyse van het preparaat leverde: 34.35 % H_2O ; 65.52 % Al_2O_3, dus overeenkomende met $Al_2O_3 . 3H_2O$ (na drogen bij 100—110°).

B. Aluminiumoxyde.

De drie preparaten, welke van het Al_2O_3 in aanmerking kwamen, waren respectievelijk verkregen door voorzichtige, niet te lange verhitting op 300°—400° van de preparaten α, β en γ. Lange verhitting werd vermeden, omdat dit het oxyde zeer indifferent maakt, zoodat het de evenwichtsinstelling zeer vertraagt, ja zelfs onmogelijk kan maken. We zullen deze producten, in dezelfde volgorde gerekend, in het volgende aanduiden als de preparaten: δ, ε en ξ.

Preparaat δ, dat dus uit α verkregen was, maakte nog geheel den indruk eener ingedroogde gel; in NaOH-oplossingen bleken de deeltjes weer het vermogen te hebben, te zwellen of te kristalliseeren afhankelijk van de concentratie.

De deeltjes van preparaat ε vertoonden microscopisch geheel hetzelfde beeld als die van β. De kristallen van γ bleken bij verhitting te veranderen; het verkregen oxydische preparaat ξ was niet duidelijk kristallijn.

De evenwichten van aluminiumhydroxyde met NaOH-oplossingen van verschillende sterkten.

De vaststelling dezer evenwichten leverde zeer groote moeilijkheden op. Oorzaak hiervan is eenerzijds het voorkomen van het hydroxyde in verschillende vormen, anderzijds ook het visceus worden der oplossingen bij groote NaOH-concentratie. Men is hierdoor in de eerste plaats gedwongen bij elke bepaling omzichtig te constateeren, welke vaste phase in den evenwichtstoestand aanwezig is, hetgeen langs directen weg veelal onmogelijk is. In vele gevallen werd de restmethode toegepast. Verder dient men voortdurend na te gaan, of de gevonden waarden werkelijk voor den evenwichtstoestand gelden, m. a. w. of deze volledig is ingetreden. Vooral in de meer geconcentreerde oplossingen duurt dit zeer lang; vele bepalingen konden eerst na 2 à 3 maanden voortdurend schudden in den thermostaat reproduceerbare getallen opleveren. Dit maakt het geheel zeer tijdroovend. Daarnaast vordert ook het bezinken der vaste phasen zeer veel tijd.

Een overzicht van de verrichte bepalingen vindt men in fig. 1 en

tabel I. De in fig. I geteekende lijnen I, II en III hebben respectievelijk betrekking op bepalingen ingezet met de preparaten *α*, *β* en *γ*. In fig. 2 (blz. 1202) vindt men ze aangegeven door *CF*, *BE*

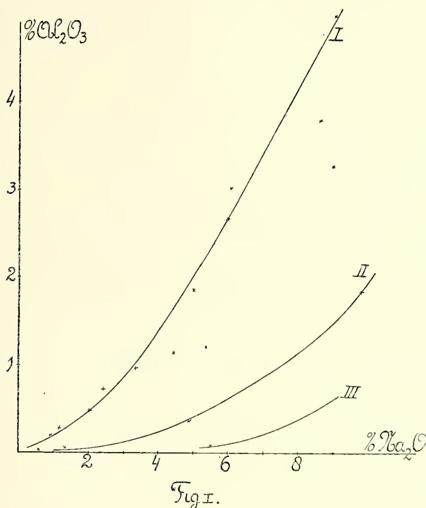


Fig. I.

en *AD*. In de derde kolom der tabellen zijn aangegeven de vaste phasen, welke bij het inzetten der proeven met de NaOH-oplossingen werden saamgebracht; in de tiende kolom die, welke na de instelling van het evenwicht aanwezig bleken. Zooals zal blijken, moeten sommige evenwichten als metastabiel worden beschouwd.

Gaan wij alleerst na de evenwichten van het gelachtige hydroxyde met NaOH-oplossingen van verschillende concentraties. In de meer geconcentreerde oplossingen zwellen de deeltjes sterk en vertoonen een oplosbaarheid, die belangrijk grooter is dan die van de andere vormen van het hydroxyde. Hoewel in verdunde oplossingen zeer langzaam kristallisatie intreedt tot preparaat *γ*, is de snelheid dezer omzetting zóó gering, dat men na een instelling van 1 à 2 maanden, nog geheel de oplosbaarheid der gelachtige deeltjes *α* meet. De meeste met preparaat *α* verrichte bepalingen, vormen dan ook te zamen de vloeiende kromme I; enkele welke sterk van deze lijn afwijken (zie N°. 10 en 11) zijn eerst geanalyseerd na belangrijk langeren tijd dan de overige. Een belangrijk percentage van *α* was dientengevolge in *γ* omgezet. Toch liggen deze punten 10 en 11 nog zeer

sterk *boven lijn III*, welke de oplosbaarheid van γ voorstelt. Dit verschijnsel eischt onze bijzondere aandacht. Was immers tusschen de vaste phasen, waarop de lijnen I en III betrekking hebben, geen continue overgang mogelijk, dan zou men kunnen verwachten, op lijn I te blijven zoolang nog de gelachtige phase aanwezig is, om daarna plotseling tot lijn III te dalen. Het hier waargenomen verschijnsel kan verschillende oorzaken hebben:

a. Er is een continue overgang tusschen de vaste phasen der lijnen I en III; tusschen deze lijnen moet men zich denken een geheele reeks andere lijnen, betrekking hebbende op deze continu varieerende phasen.

b. Denkt men zich de omzetting van α in γ tot stand te komen, doordat primair de α deeltjes oplossen en uit deze oplossing γ kristalliseert, dan is het mogelijk dat deze beide processen met zeer ongelijke snelheid plaats vinden. Ging de kristallisatie zeer snel in verhouding tot het oplossen van α, dan zouden de tusschen lijn I en lijn III gelegen waarden bereikt worden.

Zooals reeds gezegd, gaat echter juist de kristallisatie buitengewoon langzaam, terwijl het oplossen der deeltjes van preparaat α vlugger geschiedt. Verklaring *b* is dus niet houdbaar en daar het wel niet gemakkelijk gelukken zal eenige andere plausibele verklaring te vinden, meen ik de proeven het best te kunnen interpreteeren, door de aanname van een continuen overgang tusschen de vaste phasen welke op lijn I en lijn III naast de oplossingen coëxisteeren.

Voor lijn III is deze vaste phase, zooals uit de microscopische beschouwing en ook uit de analysen der resten blijkt, het gekristalliseerde aluminiumhydroxyde: $Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$. Beschouwen we de resten van de op lijn I liggende punten (N°. 1—11), dan blijkt dat de lijnen, welke bij elkaar behoorende oplossingen en resten verbinden, geen gemeenschappelijk snijpunt binnen den driehoek vertoonen. De gelachtige phase, welke langs lijn I cöexisteert naast de oplossingen moet dus zijn een product van wisselende samenstelling, rijk aan water en dat bovendien (zie analysen) een zekere hoeveelheid alcali gebonden heeft. Natuurlijk is *lijn I geheel metastabiel ten opzichte van III*, doch ten gevolge van de geringe omzettings-snelheid goed te bepalen.

Overzien we thans de met preparaat β verrichte bepalingen, dan blijkt dat deze de tusschen I en III gelegen lijn II vormen (fig. II, lijn *BE*); bovendien zwellen de deeltjes in de meer geconcentreerde oplossingen sterk, in de verdunde niet merkbaar. We moeten dus in elk geval den vorm β als metastabiel beschouwen ten opzichte van γ, hoewel het mij, ondanks talrijke pogingen, niet gelukt is den overgang $\beta \rightarrow \gamma$

TABEL I. Stelsel Na_2O—Al_2O_3—H_2O. Temperatuur 30,°0 C.

N°.	Vroeger N°.	Toegevoegde vaste phase	Samenstelling der oplossing			Samenstelling der rest			Aard der vaste phase in den evenwichtstoestand	Bijzonderheden.
			% Na_2O	% Al_2O_3	% H_2O	% Na_2O	% Al_2O_3	% H_2O		
1	29	prep. α	1.0	0.2	98.8	0.6	14.1	85.3	gelachtige deeltjes	Grootendeels opgezwollen deelen van preparaat α. Microscopisch waren enkele staafjes van γ aantoonbaar.
2	28	idem	2.1	0.5	97.4	1.6	16.0	82.4	idem	
3	27	„	6.1	3.1	90.8	6.9	28.8	64 3	„	
4	26	„	9.0	5.0	86.0	7.3	24.5	68.2	„	Geheel gelatineus, zeer opgezwollen.
5	1	„	6.0	2.7	91.3	4.5	30.9	64.6	„	Als bij 1, 2 en 3; zeer weinige staafjes zichtbaar.
6	2	„	3.4	1.0	95.6	2.6	24.2	73.2	„	
7	5	„	2.5	0.7	96.8	2.1	26.3	71.6	„	Zeer opgezwollen en volumineus.
8	3	„	15.7	8.5	75.8	12.7	29.2	58.1	„	
9	6	„	8.6	3.8	87.6	7.1	28.8	64.1	„	
10	12	„	4.5	1.1	94.4	4.3	26.0	69.7	„	Bepalingen eerst 3 à 4 maanden na het begin verricht. Staafjes zichtbaar; nog vele amorphe, gelachtige deeltjes.
11	14	„	5.4	1.2	93.4	4.6	30.7	64.7	„	
12	11	prep. β	20.4	11.2	68.4	15.8	32.3	51.9	„	Deeltjes van preparaat β verdwenen, de massa is amorph, min of meer opgezwollen.
13	13	idem	5.5	0.4	94.1	5.8	18.7	75.5	„	
14	15	„	18.7	9.8	71.5	15.3	41.5	43.2	„	
15	22	„	9.8	1.8	88.4	9.3	28.8	61.9	„	
16	23	„	4.9	0.4	94.7	3.6	18.3	78.1	prep. β	Deeltjes van prep. β blijven geheel of nagenoeg geheel onveranderd bestaan. Geen zwelling merkbaar.
17	24	„	2.7	0.2	97.1	2.4	18.0	79.6	„	
18	25	„	1.4	0.06	98.54	0.5	18.2	81.3	„	
19	35	„	15.7	5.3	79.0	11.9	38.4	49.7	gelachtige deeltjes	Als bij 12, 13, 14 en 15. Deeltjes gezwollen.
20	37	„	19.9	10.0	70.1	13.7	34.7	51.6	„	

TABEL II. Stelsel Na_2O—Al_2O_3—H_2O. Temperatuur 30,°0 C. (*Vervolg*).

N°.	Vroeger N°.	Toegevoegde vaste phase	Samenstelling der oplossing			Samenstelling der rest.			Aard der vaste phase in den evenwichtstoestand.	Bijzonderheden.
			% Na_2O	% Al_2O_3	% H_2O	% Na_2O	% Al_2O_3	% H_2O		
21	38	prep. γ	5.5	0.08	94.42	3.3	23.8	72.9	prep. γ	
22	41	idem	7.5	0.3	92.2	3.7	36.1	60.2	idem	
23	42	"	9.4	0.5	90.1	6.7	22.0	71.3	"	Staafvormige kristallen bij alle duidelijk waarneembaar.
24	43	"	21.7	3.2	75.1	13.4	25.8	60.8	"	
25	30	prep. δ	9.1	3.3	87.6	8.9	14.8	76.3	gelachtige deeltjes	
26	31	idem	5.0	1.9	93.1	3.8	36.1	60.1	idem	Deeltjes zeer opgezwollen en volumineus. Microscopisch zijn eenige staafvormige kristallen (prep. γ) waar te nemen; de hoeveelheid hiervan is in de meest verdunde oplossing (27) het grootst.
27	32	"	0.5	0.04	99.46	0.9	26.4	72.7	"	
28	33	"	1.1	0.3	98.6	1.0	32.4	66.6	"	
29	44	prep. ε	3.7	0.2	96.1	2.9	27.6	69.5	"	
30	46	idem	7.4	1.3	91.3	5.5	24.7	69.8	"	Deeltjes van prep. ε of β niet duidelijk meer te herkennen; massa gezwollen.
31	47	"	9.1	1.9	89.0	6.1	31.8	62.1	"	
32	48	prep. ξ	6.3	0.2	93.5	3.6	28.8	67.6	prep. γ	
33	49	idem	8.1	0.3	91.6	4.1	33.1	62.8	idem	Staafvormige kristallen van γ bij alle duidelijk waarneembaar.
34	50	"	8.9	0.4	90.7	4.3	34.0	61.7	"	
35	46	prep. α	19.9	14.8	65.3	—	—	—	ruitv. krist. + gel. deeltjes	Metastabiele driephasenpunten, waarbij gelachtig aluminiumhydroxyde coëxisteert naast het aluminaat $4\,Na_2O \cdot 3\,Al_2O_3 \cdot 16\,H_2O$.
36	36	prep. β	21.1	12.9	66.0	—	—	—	ruitv. krist. + gezwollen deelen v. β	
37	45	prep. γ	24.6	4.9	70.5	—	—	—	ruitv. krist. + krist. van γ.	Stabiel driephasenpunt.
38	19	prep α	21.5	10.3	68.2	27.2	28.0	44.8	ruitv. krist.	
39	34	idem	23.4	7.9	68.7	28.0	26.9	45.1	idem	Zeer veel ruitvormige kristallen van $4\,Na_2O \cdot 3\,Al_2O_3 \cdot 16\,H_2O$ aanwezig.
40	17	"	25.3	4.3	70.4	27.6	19.6	52.8	"	

TABEL III. Stelsel $Na_2O—Al_2O_3—H_2O$. Temperatuur 30°0 C. (*Vervolg*).

N°.	Vroeger N°.	Toegevoegde vaste phase	Samenstelling der oplossing			Samenstelling der rest.			Aard der vaste phase in den evenwichtstoestand.	Bijzonderheden.
			% Na_2O	% Al_2O_3	% H_2O	% Na_2O	% Al_2O_3	% H_2O.		
41	21	prep. α	25.5	3.1	71.4	28.3	24.0	47.7	$4\,Na_2O.3\,Al_2O_3.16\,H_2O$	Ruitvormige aluminaat-kristallen.
42	7	idem	26.5	2.1	71.4	28 8	23.8	47.4	idem	
43	16	"	27.8	0.8	71.4	29.2	25.4	45.4	"	
44	4	"	30.2	2.5	67.3	30.1	21.2	48.7	"	
45	18	"	32.5	4.3	63.2	31.3	18.0	50.7	"	
46	8	"	34.3	5.2	60.5	—	—	—	$4\,Na_2O.3\,Al_2O_3.16\,H_2O$ + $4\,Na_2O.Al_2O_3.10\,H_2O$	
47	40	"	35.3	4.0	60.7	42.2	13.1	44.7	$4\,Na_2O.Al_2O_3.10\,H_2O$	Naaldvormige aluminaat-kristallen
48	9	"	37.3	1.9	60.8	39.2	4.9	55.9	idem	
49	10	"	39.7	0.2	60.1	43.0	9.5	47.5	"	
50	20	"	40.8	0.1	59.1	—	—	—	$4\,Na_2O.Al_2O_3.10\,H_2O$ + $Na_2O.3\,H_2O$	
51	39	NaOH	41.9	—	58.1	—	—	—	$Na_2O.3\,H_2O$	

experimenteel te verwezenlijken. Principieel heeft het preparaat β niets merkwaardigs, het is slechts één van de vele tusschen I en III gelegen vormen, welke alle metastabiel zijn t. o. v. het gekristalliseerde hydroxyde γ. Wat uiterlijk betreft, komt β reeds veel meer dan α met preparaat γ overeen; ook dit pleit voor den continuen overgang der vormen in elkaar.

De evenwichten van Al_2O_3 met NaOH-oplossingen van verschillende sterkten.

De bepalingen verricht met de preparaten: δ, ε en ξ toonen duidelijk aan, dat *Al_2O_3 bij* 30° *metastabiel is ten opzichte van* $Al_2O_3 . 3\,H_2O$. De oplossingen, waarbij preparaat ξ als vaste phase werd toegevoegd, geven waarden, welke met bevredigende nauwkeurigheid op lijn III

Fig. II.

Fig. 2.

vallen; ook bleken de staafvormige kristallen van γ in den evenwichtsstand aanwezig te zijn. ξ is dientengevolge gehydrateerd en overgegaan in γ. In zuiver water verloopt deze hydratatie slechts uiterst langzaam, in de loogoplossingen echter belangrijk vlugger. De oorzaak hiervan is waarschijnlijk deze, dat in de laatstgenoemde oplossingen het Al_2O_3 primair oplost en daarna hieruit het hydroxyde zich afzet.

De bepalingen met preparaten δ en ε vallen ten naaste bij op de lijnen I en II; ook dit toont weer aan, dat de hydratatie snel geschiedt in verhouding tot de stabilisatie tot preparaat γ. Tevens toont het ons aan, dat de verschillen tusschen de preparaten α, β en γ, na de verhitting tot oxyde niet zijn verdwenen, m. a. w. dat ook Al_2O_3 in verschillende vormen bestaat. Alle zijn echter bij 30° metastabiel ten opzichte van het trihydraat.

De evenwichten langs AG; het natriumaluminaat: $4\,Na_2O\,.\,3Al_2O_3\,.\,16\,H_2O$.

Bij oplossen van aluminiumhydroxyde in steeds geconcentreerder oplossingen van NaOH, scheidt zich af het natriumaluminaat van bovenstaande formule; lijn AG in fig. II stelt de oplosbaarheidslijn van dit zout voor. De verbinding kristalliseert zeer goed in ruitvormige plaatjes; de evenwichten stellen zich zeer veel gemakkelijker in, dan de vorige. De samenstelling van het aluminaat is in de eerste plaats uit de resultaten der rest-analyses afgeleid. In de tweede plaats werd het zout buiten toetreding van de lucht afgezogen, en zonder verwijdering van de aanhangende moederloog gedroogd; daarna geanalyseerd. Het resultaat was: 30,1 % Na_2O; 37,1 % Al_2O_3 (theoretisch voor bovengenoemde samenstelling: 29,5 % Na_2O; 36,4 % Al_2O_3). Daar het zout, evenals het vroeger beschreven natriumzinkaat, zeer sterk incongruente oplossingen vormt, is een volledig verwijderen der moederloog praktisch onuitvoerbaar. Dit in aanmerking nemende, komt de gevonden samenstelling zeer bevredigend met onze formule overeen.

De oplosbaarheidslijn AG heeft als stabiele eindpunten: eenerzijds A, het driephasenpunt: $Al_2O_3\,.\,3\,H_2O + 4\,Na_2O\,.\,3\,Al_2O_3\,.\,16\,H_2O +$ oplossing, anderzijds G het driephasenpunt: $4\,Na_2O\,.\,3\,Al_2O_3\,.\,16\,H_2O + 4\,Na_2O\,.\,Al_2O_3\,.\,10\,H_2O +$ oplossing. Het metastabiele verlengde ABC van de lijn AG is ten deele bepaald; hierop liggen een reeks metastabiele driephasenpunten, waarvan B en C, beide aangevende de cöexistentie van het aluminaat met gelachtig hydroxyde, vastgelegd zijn.

De evenwichten langs GH; het natriumaluminaat: $4\,Na_2O \,.\, Al_2O_3 \,.\, 10\,H_2O$.

Bij *AG* sluit zich aan de tak *GH*, betrekking hebbende op een tweede verbinding, een aluminaat van de samenstelling: $4\,Na_2O \,.\, Al_2O_3 \,.\, 10\,H_2O$. Het is evenals de vorige verbinding goed gekristalliseerd en wel in naaldvormige kristallen, welke zeer hygroscopisch zijn. De isolatie van het zuivere zout leverde dezelfde moeilijkheden op als bij het andere aluminaat beschreven zijn. Het werd ook onder alle voorzorgen afgezogen en snel op poreus aardewerk gedroogd. De analyse van het aldus verkregen preparaat leverde: 47,6 % Na_2O; 18,1 % Al_2O_3 (theoretisch voor bovenstaande samenstelling: 46,8 % Na_2O; 19,3 % Al_2O_3). Ook de analysen der resten wijzen op deze samenstelling: $4\,Na_2O \,.\, Al_2O_3 \,.\, 10\,H_2O$.

Voegt men aan dit vaste zout een zeer geringe hoeveelheid water of verdunde natronloog toe, dan moet het gedeeltelijk in het andere aluminaat: $4\,Na_2O \,.\, 3\,Al_2O_3 \,.\, 16\,H_2O$ overgaan, terwijl de oplossing de samenstelling *G* verkrijgt. (Zie fig. II). Deze overgang was microscopisch zeer goed te constateeren.

Het stabiele eindpunt van de oplosbaarheidslijn *GH*, het driephasenpunt *H* geeft aan de cöexistentie: $4\,Na_2O \,.\, Al_2O_3 \,.\, 10\,H_2O + NaOH \,.\, H_2O +$ oplossing.

De evenwichten langs HK.

Als laatste tak van de oplosbaarheidsisotherm sluit zich bij *GH* aan de lijn *HK* aangevende, de met het monohydraat van natriumhydroxyde: $NaOH \,.\, H_2O$, coëxisteerende oplossingen. Daar het driephasenpunt H ligt bij: 0.1% Al_2O_3, dus zéér dicht op de Na_2O-as, is de tak *HK* zeer kort. Alleen de eindpunten *H* en *K* zijn daarom bepaald.

RESUMÉ.

1. Bij 30° treden in het stelsel: $Na_2O—Al_2O_3—H_2O$ twee stabiele aluminaten op van de samenstellingen: $4\,Na_2O \,.\, 3\,Al_2O_3 \,.\, 16H_2O$ en $4Na_2O \,.\, Al_2O_3 \,.\, 10H_2O$. Beide vormen sterk incongruent verzadigde oplossingen, m. a. w. ze worden door water en door verdunde NaOH-oplossingen ontleed. Uit fig. 11 is af te lezen beneden welke concentratie-grens de NaOH-oplossing deze ontleding zal veroorzaken.

2. Aluminiumhydroxyde is al naar gelang van de bereiding te verkrijgen in verschillende toestanden. Onder bepaalde omstandigheden ontstaat het als kristallijn hydraat van de samenstelling: $Al_2O_3 \,.\, 3H_2O$.

3. Het gelachtige hydroxyde moet beschouwd worden als een metastabiele phase van wisselende samenstelling. Het bindt variabele hoeveelheden alcali.

4. Zeer waarschijnlijk is er een continue overgang tusschen deze gelachtige hydroxyden en het gekristalliseerde hydraat.

5. Aluminiumoxyde is bij 30° metastabiel ten opzichte van het hydraat.

6. De zwelling, welke de ingedroogde deeltjes van het hydroxyde en oxyde vertoonen, is zeer afhankelijk van de alcaliniteit der oplossing.

Anorganisch en physisch-chemisch laboratorium der Technische Hoogeschool.

Delft, April 1920.

Physiologie. — De Heer WERTHEIM SALOMONSON biedt eene mededeeling aan van den Heer S. DE BOER: *„Hartwoelen.* (Derde mededeeling). *Kamerwoelen en „gehäufte" extrasystolen van de kamer, opgewekt door de „Erregung", die volgt na een kunstmatige extrasystole der boezems."*

III.

(Mede aangeboden door den Heer HIJMANS V. D. BERGH).

In de eerste mededeeling werden door mij experimenten, verricht bij het ontbloede kikkerhart, beschreven, waarin kamerwoelen werd opgewekt door het toedienen van één inductieprikkel aan de kamer direct na afloop van het refractaire stadium.

Het is mij nu gebleken, dat voor 't ontstaan van kamerwoelen een directe prikkeling dezer hartafdeeling niet eens noodzakelijk is. Wanneer toch direct na afloop van het refractaire stadium een „Erregung" de kamer bereikt, ontstaat het kamerwoelen eveneens. We kunnen dit experimenteel verwezenlijken, door bij het ontbloede kikkerhart aan de boezems in het begin der prikkelbare periode dezer hartafdeelingen een inductieprikkel toe te dienen. Na de aldus opgewekte extrasystole der boezems schrijdt de „Erregung" voort langs de atrio-ventriculaire verbindingssystemen naar de kamer. Deze „Erregung" kan alleen dan de kamer bereiken direct na afloop van het refractaire stadium, wanneer de boezems zoo vroeg mogelijk geprikkeld worden. Door een voorbeeld moge dit worden toegelicht. In fig. 1 zijn de suspensiecurven van de kamer (V) en de boezems (A) van een kikkerhart afgebeeld, 15 minuten na de ontbloeding. Tusschen de curven van fig. 1*a* en 1*b* zijn 2 hartperioden uitgevallen. Bij den uitslag van het signaal in fig. 1*a* ontvingen de boezems een inductieprikkel, nadat het refractaire stadium der boezems reeds eenigen tijd was afgeloopen. Een extrasystole der boezems wordt daardoor opgewekt. De „Erregung" bereikt daarna de kamers op het einde der diastole (op een oogenblik dus, waarop het refractaire stadium van de kamer reeds eenigen tijd is afgeloopen), zoodat een vervroegde kamersystole daardoor ontstaat. Daarna hervatten de boezems en de kamer weer het gewone rhythme.

In fig. 1*b* daarentegen werden de boezems in het begin der prikkelbare periode geprikkeld bij 1. Een extrasystole der boezems ont-

staat daardoor. Daarna bereikt de „Erregung" de kamer reeds in het midden der diastole, dus direct na afloop van het refractaire

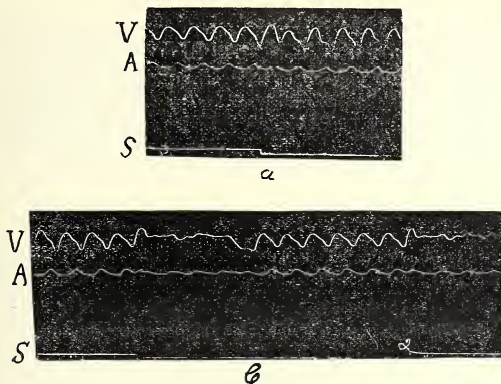


Fig. 1.

stadium. In plaats van een vervroegde kamersystole, ontstaat nu een onregelmatig woelen dezer hartafdeeling, waarna een korte post-undulatoire pauze volgt. Gedurende dit kamerwoelen blijven de boezems regelmatig doorkloppen: na de extrasystole der boezems ontstond de gewone compensatoire pauze en daarna hervatten de boezems hun regelmatig slagtempo [1]).

Bij 2 worden de boezems nog eens geprikkeld in het begin der prikkelbare periode. Na deze extrasystole der boezems gaat de kamer na afloop van het gewone *a*—*v*-interval weer prompt tot woelen over.

Wij hebben bij dit experiment met veel ingewikkelder verhoudingen te doen als bij de experimenten, die in de eerste mededeeling werden beschreven. Bij deze laatste experimenten werd de kamer direct na afloop van het refractaire stadium geprikkeld, waarna het kamerwoelen ontstond. Hierbij had ik dus na eenig zoeken dit punt gemakkelijk bepaald en kon het woelen even gemakkelijk worden opgewekt. Bij de experimenten, die we nu beschrijven gelukt dit niet zoo gemakkelijk. En dit is ook zeer begrijpelijk. Eerstens moeten we het oogenblik bepalen, waarop het refractaire stadium der boezems eindigt. Maar dan hangt het gelukken van het experiment nog van twee factoren af n.l.

---

[1]) De boezemcurven zijn gedurende het kamerwoelen kleiner geworden. Dit wordt veroorzaakt door de veranderde mechanische verhoudingen der registratie tengevolge van het woelen van de kamer.

1°. van de snelheid, waarmee de „Erregung” vanaf de geprikkelde plaats op de boezems voortschrijdt naar de kamer.

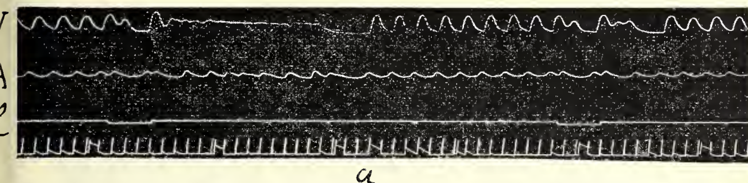
2°. van den duur van het refractaire stadium van de kamer.

Wanneer deze verhoudingen zoodanig zijn, dat de „Erregung” de kamer direct na afloop van het refractaire stadium bereikt, alleen dan gaat de kamer tot woelen over.

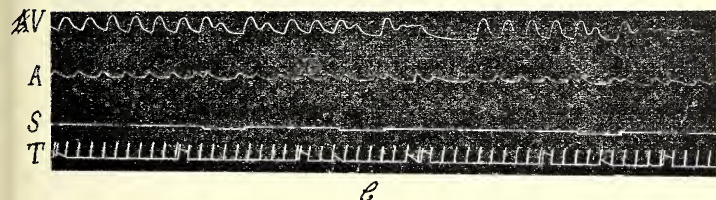
Over 't algemeen bereikt na een extrasystole der boezems de „Erregung” de kamer te laat voor 't ontstaan van kamerwoelen. Om nu het experiment beter te doen gelukken, zou men kunnen overwegen het refractaire stadium van de kamer te verlengen door vergiften (digitalis, veratrine enz.). Dan zou na een extrasystole der boezems misschien de „Erregung” de kamer wel beter kunnen bereiken direct na afloop van het refractaire stadium. Maar zooals uit mijn eerste mededeeling reeds is gebleken belet juist na vergiftiging met digitalis de verlenging van het rèfractaire stadium het voortduren van het woelen.

We moeten dus van dezen kunstgreep afzien. Het is me nu gelukt bij het onvergiftigde ontbloede kikkerhart de verhoudingen zoodanig te wijzigen, dat het experiment toch beter gelukt. Het is toch bekend, dat de duur der postcompensatoire systole grooter is dan die der periodische systolen. Met dezen langeren duur gaat gepaard een langere duur van het refractaire stadium. Wanneer ik dus in den aanvang van een postcompensatoire systole den boezems zoo vroeg mogelijk in de prikkelbare periode een inductieslag toedien, zal het experiment beter kunnen gelukken. Inderdaad kon ik dan ook door *indirecte* prikkeling de kamer gemakkelijker tot woelen brengen. Voorbeelden hiervan vinden we in fig. 2. In fig. 2*a* ontvangen de boezems bij den eersten uitslag van het signaal een inductieprikkel, waarna een extrasystole dezer hartafdeelingen ontstaat, gevolgd door een vervroegde kamersystole. Nu wordt de prikkel herhaald na de volgende boezemsystole en dit wel zoo vroeg mogelijk in de prikkelbare periode. Hierna ontstaat een extrasystole der boezems. De „Erregung” die hierna naar de kamer wordt voortgeleid, brengt de kamer gedurende eenigen tijd tot woelen. Gedurende dit kamerwoelen vertoont de boezemcurve eenige onregelmatigheden, die blijkbaar veroorzaakt worden door intercurrente retrograad van af de kamer naar de boezems voortschrijdende „Erregungen”. Hierdoor worden de boezems af en toe tot een extrasystole aangezet. Bij den vierden uitslag van het signaal worden de boezems opnieuw gedurende een postcompensatoire systole geprikkeld, doch nu treft de prikkel de boezems iets later dan de vorige maal. Daarna ontstaat nu een kortdurend woelen (we zouden dit ook twee extrasystolen kunnen noemen — scherpe

grenzen tusschen beide afwijkingen doet men verstandig niet te trekken.)



a



b

Fig. 2.

De curven van fig. 2*b* werden met een tusschenruimte van eenige hartperioden na die van fig. 2*a* geregistreerd. Hierin treft bij den tweeden uitslag van het signaal een inductieprikkel de boezems, doch nu vrij laat in de prikkelbare periode. Na de aldus verwekte boezemextrasystole vertoont dan ook de kamer een vervroegde systole. Wanneer bij den vierden uitslag van het signaal de prikkel gedurende een postcompensatoire systole op een vroeger tijdstip herhaald wordt gelukt de proef beter. Nu ontstaat in het begin der prikkelbare periode een extrasystole der boezems. De "Erregung" die hierna de kamer bereikt komt vroeg genoeg aan om een kortdurend woelen te veroorzaken. De boezems vertoonen weer als de vorige keer eenige onregelmatigheid. Bij den zesden uitslag van het signaal worden de boezems nog eens geprikkeld gedurende een postcompensatoire systole. Nu treft de prikkel de boezems nog iets vroeger dan de vorige keer. Na deze extrasystole der boezems gaat de kamer onder den invloed der „Erregung" in een langer durend woelen over. De boezems vertoonen gedurende dit woelen weer dezelfde onregelmatigheden als de vorige keeren.

Fig. 3 vertoont curven, waaruit blijkt, dat de contractiliteit van de kamer nog krachtig was[1]), terwijl toch door indirecte prikkeling

[1]) Bij alle curven, met dubbele suspensie opgenomen, werden de kamercurven met een 5 malige vergrooting geregistreerd.

de kamer tot woelen kon worden gebracht. Bij 1 ontvangen de boezems een inductieprikkel, waarna een extrasystole der boezems ontstaat.

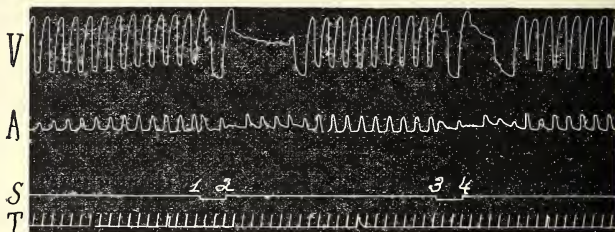


Fig. 3.

Hierna volgt met het gewone a—v-interval een vervroegde kamersystole. Bij 2 wordt de extraprikkel herhaald direct na de postcompensatoire systole. Een kleine extrasystole der boezems volgt hierop. Wanneer nu daarna de „Erregung" de kamer bereikt nog voor het midden der diastole is het refractaire stadium van de kamer juist voorbij. De kamer gaat derhalve over tot woelen, terwijl de boezems weer in het normale rhythme doorkloppen. Bij 4 wordt opnieuw na een postcompensatoire systole zoo vroeg mogelijk in de prikkelbare periode een prikkel aan de boezems toegediend. En weer ontstaat na de extrasystole der boezems een kortdurend woelen van de kamer.

Uit de hier beschreven experimenten blijkt het voldoende duidelijk, dat de kamer tot woelen overgaat, wanneer direct na afloop van het refractaire stadium een „Erregung" deze hartafdeeling bereikt. Bereikt daarentegen een „Erregung" de kamer op een later tijdstip dan ontstaat een gewone vervroegde systole.

We kunnen dus bij het kikkerhart experimenteel door een „Erregung" de kamer tot woelen brengen, door de boezems direct na afloop van het refractaire stadium te prikkelen met één inductieslag. Na de aldus opgewekte extrasystole der boezems schrijdt de „Erregung" voort naar de kamer en brengt deze tot woelen, wanneer zij tenminste de kamer direct na afloop van het refractaire stadium bereikt. Bereikt nu de „Erregung" de kamer te vroeg, dus gedurende het refractaire stadium, dan ontstaat een extrapauze van de kamer, omdat de „Erregung" dan afstuit op de nog niet prikkelbare kamer. Komt daarentegen de „Erregung" te laat aan, dan ontstaat een vervroegde kamersystole. Het is duidelijk, dat het gelukken van het experiment afhangt van de volgende 3 factoren :

1°. Van het oogenblik, waarop de boezems geprikkeld worden. Daar nu bijna altijd de „Erregung" de kamer te laat bereikt is het gewenscht de boezems zoo vroeg mogelijk in de prikkelbare periode te prikkelen.

2°. Van den geleidingstijd van af de prikkelplaats op de boezems naar de kamer.

3°. Van den duur van het refractaire stadium van de kamer.

Daar de „Erregung" de kamer meestal te laat bereikt gelukt het experiment doorgaans beter gedurende de postcompensatoire systole, waarvan het refractaire stadium is verlengd. Een tweede begunstigend moment bestaat dan hierin, dat gedurende de postcompensatoire systole de snelheid der prikkelgeleiding is toegenomen. We kunnen dan gemakkelijker ervoor zorgen, dat de „Erregung" op het juiste oogenblik de kamer bereikt.

Maar het aantal bezwaren, waarop we stuiten bij dit experiment is hiermee nog niet volledig weergegeven. Hiervoor deelde ik mee, dat de boezems zoo vroeg mogelijk in de prikkelbare periode moeten geprikkeld worden, wil het experiment gelukken. Nu ontstaan juist op dat oogenblik, wanneer tenminste de metabole toestand van de boezems voldoende slecht is, herhaaldelijk na een prikkel òf boezemwoelen òf gehäufte extrasystolen der boezems [1]). In deze beide gevallen vertoont de kamer geen woelen, doch een geheel ander beeld, dat in een volgende mededeeling nader beschreven zal worden. Voor het gelukken van ons experiment moet derhalve op den extra prikkel één boezemsystole volgen. De „Erregung" die daarna de kamer bereikt kan deze hartafdeeling tot woelen aanzetten.

Daar nu bij het gesuspendeerde kikkerhart de metabole toestand van de kamer veel eerder verslechtert dan die der boezems, komt dus de kamer ook eerder in een toestand waarin zij tot woelen kan worden gebracht dan de boezems. In deze periode levert dus een vroegtijdige prikkel, aan de boezems toegediend, een extrasystole dezer hartafdeelingen op; wanneer dan de "Erregung" hierna de kamer direct na afloop van het refractaire stadium bereikt, gaat deze tot woelen over.

Met nadruk wijs ik hier op het feit, dat een hartafdeeling door een „Erregung" tot woelen kan worden gebracht. Voor de kliniek lijkt mij dit feit niet zonder belang toe. Wanneer toch bij den mensch door een plotselinge lichaamsinspanning een versnelling ontstaat van den hartslag d.w.z. wanneer vanaf de ontstaansplaats der prikkels in een versneld tempo de prikkels worden uitgezonden, kunnen we ons voorstellen, dat plotseling een prikkel de boezems of de kamer

[1]) Hierover in eene volgende mededeeling.

bereikt direct na afloop van het refractaire stadium. De betreffende hartafdeeling kan dan plotseling tot woelen overgaan.

Uit deze en de eerste mededeeling is het voldoende gebleken, dat als voorwaarde voor 't ontstaan en 't voortduren van het woelen, de metabole toestand van de betreffende hartafdeeling beslissend is. Alleen dan wanneer deze voldoende verslechterd is, kan het woelen optreden. Ook over het ontstaan van den plotselingen hartdood (volgens de opvatting van HERING, die wel algemeen ingang heeft gevonden, wordt deze veroorzaakt door woelen der kamers) kunnen mijn nieuwe experimenteele gegevens meer licht verschaffen.

Uit mijn tweede mededeeling is het gebleken, dat gehäufte kamerextrasystolen onder dezelfde voorwaarden kunnen ontstaan na directe prikkeling van de kamer als het kamerwoelen. De vraag rijst nu of gehäufte kamerextrasystolen ook kunnen worden opgewekt onder den invloed van een „Erregung" die de kamer direct na afloop van het refractaire stadium bereikt van af de boezems. Het bevestigend antwoord op deze vraag moge blijken uit de curven van fig. 4 (zie volgende pag.), die met den snaargalvanometer werden opgenomen ($1^1/_4$ uur na de ontbloeding). Het tempo der kamersystolen vertoont een zekere onregelmatigheid, doordat niet alle sinusimpulsen door een kamersystole gevolgd worden. Voor zoover de *P*-uitslagen der electrogrammen in de curve zichtbaar zijn, plaatste ik hierbij een *P*. Wanneer we nu de tusschentijden tusschen de verschillende *P*-uitslagen uitmeten, kunnen we het kamerrhythme gemakkelijk begrijpen.

Intervallen tusschen de *P*-uitslagen.

tijdseenheden	tijdseenheden
$P^1 - P^2 = 26^1/_2$	$P^4 - P^5 = 26^3/_4$
$P^2 - P^3 = 26^3/_4$	$P^5 - P^6 = 17^3/_4$
$P^3 - P^4 = 17^3/_4$	$P^6 - P^7 = 17^3/_4$

Het blijkt dus, dat de duur der sinusperioden $8^7/_8$ tijdseenheden bedraagt, zoodat tusschen P^1 en P^2, P^2 en P^3 en tusschen P^4 en P^5 telkens 2 *P*-uitslagen samenvallen met de kamerelectrogrammen. Tusschen P^3 en P^4, P^5 en P^6, P^6 en P^7 valt telkens een *P*-uitslag samen met de kamerelectrogrammen.

De *P-R*-intervallen hebben een bijzonder langen duur van gemiddeld $^7/_8$ sekunde.

De prikkelelectrode was tegen de boezems geplaatst niet ver van de atrio-ventriculairgroeve.

Gedurende deze opname ontvangen de boezems tweemaal een openingsinductieprikkel nl. bij 1 en bij 2. Het oogenblik, waarop de prikkel wordt toegediend is aangegeven door een uitslag van het

signaal, dat in den primairen stroomkring was ingeschakeld, naar boven. De sluitingsinductieslagen waren afgeblend. Bij 1 ontvangen de

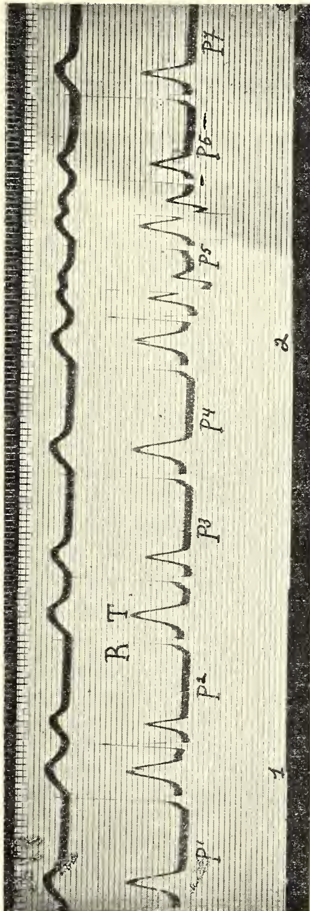


Fig. 4.

boezems een openingsinductieprikkel even over den top van den T-uitslag (door insluipende stroomlissen vertoont de electrogramcurve

op het oogenblik van den prikkel een hiaat); ongeveer $^3/_5$ sec. na het oogenblik van den prikkel vangt het electrogram aan van de daaropvolgende kamersystole. Deze bij het lange *P-R*-interval vergeleken betrekkelijk korte geleidingstijd is te wijten aan den korten afstand, dien de prikkel heeft af te leggen, daar de prikkelelectrode dicht bij de atrio-ventriculairgroeve staat [1]).

Terwijl na den prikkel, die bij 1 werd aangewend, de kamer op de toegeleide „Erregung" antwoordt met één kamersystole, is het resultaat met betrekking tot de kamer na den prikkel, bij 2 toegediend geheel anders. Maar hier treft de inductieprikkel de boezems ook iets vroeger. Terwijl bij 1 de prikkel de boezems trof even na den top van den T-uitslag, bereikt de prikkel bij 2 de boezems even vóór den top van den T-uitslag. Na een interval van $^3/_5$ sec. antwoordt de kamer op de toegeleide „Erregung" nu niet met één systole, doch met een reeks van 5 aaneengesloten systolen. (Men ziet aan de electrogramcurven, dat de snaar tusschen de verschillende electrogrammen niet of nauwelijks een korten tijd in den ruststand blijft). Deze „Häufung" van extrasystolen is te wijten aan het feit, dat de „Erregung" nu de kamer iets vroeger na de voorafgaande kamersystole bereikt heeft dan de vorige keer. Wanneer we nu de electrogrammen der „gehäufte" kamerextrasystolen nader bezien, blijkt het, dat ze alle onderling van elkaar verschillen (de 2de en de 4de curve worden zeer waarschijnlijk veroorzaakt door partieele systolen) [2]). We zien dus, dat de kamer van het ontbloede kikkerhart na een kunstmatige extrasystole der boezems op de toegeleide „Erregung" kan antwoorden met een „Häufung" van extrasystolen, wanneer deze „Erregung" de kamer maar vroeg genoeg bereikt. Een later aankomende „Erregung" roept dan één vervroegde kamersystole te voorschijn.

Pathologisch laboratorium der
April 1920. *Universiteit Amsterdam*

[1]) De uitslag van het signaal naar beneden wordt veroorzaakt door een sluiting van den primairen stroomkring; deze sluitingsslagen zijn afgeblend, zoodat de kamersystole, waarvan het electrogram iets later aanvangt niet door deze sluiting kan zijn veroorzaakt. Het electrogram volgt op het vorige met een interval van $10^1/_2$ tijdseenheden, zoodat het $1^5/_8$ tijdseenheid verlaat tot stand komt tengevolge van het korte voorafgaande interval na de vorige kamersystole.

De kamer pulseert dus in deze opname in het gehalveerde rhythme, behalve, dat hier een bigeminusgroep is te voorschijn gekomen Na de beide prikkels is dit gehalveerde kamerrhythme kunstmatig verstoord.

[2]) Men zou ook nog kunnen denken, dat door stroomlissen de kamer direct geprikkeld was. Doch $^3/_5$ sec. is voor een electrischen latenten tijd veel te lang. Dit is dus wel uitgesloten.

Palaeontologie. — De Heer MARTIN biedt eene mededeeling aan van den Heer FERNAND MEUNIER te Bonn: *„Quelques insectes de l'Aquitainen* DE ROTT, *Sept-Monts* (*Prusse rhénane*)."

(Mede aangeboden door den Heer VAN BEMMELEN).

On sait que GERMAR, HAGEN, les VON HEYDEN et SCHLECHTENDAL ont décrit naguère une série d'insectes des lignites DE ROTT. [1])

Dès 1894, je me suis occupé des articulés des Sept-Monts. Les espèces nouvelles signalées, jusqu'ici, se répartissent dans les ordres suivants:

1. *Névroptères.*

Phryganea elegantula MEUN. Ulmeriella bauckhorni MEUN.

2. *Hémiptères hétéroptères.*

Lygaeites mysteriosus MEUN.

3. *Coléoptères.*

Galerucella serrata MEUN.

4. *Hyménoptères.*

Apis oligocaenica MEUN. Nysson rottensis MEUNIER. Myrmica archaïca MEUN. Formica bauckhorni MEUN. Proctotrypites rottensis MEUN. Andrena tertiaria MEUN. Eucera mortua MEUN. Bracon rottensis MEUN. Cryptus sepultus MEUN. Ponera rhenana MEUN.

5. *Diptères.*

Tipula sp. Sciara heydeni MEUN. Protomyia sluiteri MEUN. Systropus rottensis MEUN. Brachypeza graciosa MEUN. Syntemna sepulta MEUN. Boletina sp? Neoglaphyroptera subvenusta MEUN. Pericoma minuta MEUN. Gymnopternus bauckhorni MEUN. Plecia superba MEUN. Helomyza bauckhorni MEUN. Bibio infumatus MEUN. Plecia pulchella MEUN. Anthomyia sp? Lasiosoma minutissima MEUN. Cyttaromyella bastini MEUN.

Dans le groupe des Trichoptères ou Phryganidae, j'ai observé l'empreinte et la contre-empreinte d'un insecte se distinguant des espèces déjà signalées de ce gisement.

---

[1]) SCUDDER, S. H. „Index to the known fossil Insects of the World including Myriapods and Arachnids." Bull. U. S. Geological Survey. N⁰. 71, Washington 1891 voir aussi le „Handbuch" de ANTON HANDLIRSCH.

Parmi les hémiptères hétéroptères, je complète la description de Pachymerus antiquus HEYDEN, très frustement figuré par cet anteur.

Les homoptères Cicadaires n'ont pas encore été rencontrés à ROTT. HEER signale une faunule d'Oeningen et de Radaboj. Les travaux entrepris, à ROTT, en vue de l'exploitation de la paraffine, m'ont fait découvrir une délicate empreinte de „Zirpe", se classant, irrécusablement, parmi les Jassidae Bythoscopinae du genre Agallia Curtis.

Au moyen d'un agrandissement photographique, fait avec soin par mon ami M. FERD. BASTIN d'Anvers, il m'est possible de donner un bon dessin restauré de l'élytre de cet Homoptère.

Parmi des Coléoptères Curculionidae mentionnons Rhynchites hageni HEYDEN. Monsieur BAUCKHORN m'a communiqué des exemplaires en parfait état de conservation.

Dans le monde des Hyménoptères Tenthredinidae (mouches à scie), M. BAUCKHORN a trouvé un fossile a veination des ailes enchevêtrée ce qui empêche de le placer, à coup sûr, parmi les Pinicolides et m'oblige, provisoirement, à le désigner sous le nom de Pinicolites graciosus, comme je l'ai fait d'ailleurs pour une autre bestiole des plaquettes du Sannoisien d'Aix en Provence (Tenthredinites bifasciatus).

Parmi les Diptères Mycetophilidae ou fungicoles, on a remarqué, à ROTT, une minuscule empreinte appartenant au genre Tetragoneura Winnertz. Ce genre, qui parait être rare sur les lignites de Sept-Monts, est représenté par plusieurs espèces critères dans l'ambre de la Baltique. Malgré de nombreuses recherches, je n'ai pu le découvrir dans le Copal sub-fossile et d'origine récente.

Les remarques concernant les Termitidae de ROTT sont peu précises. HAGEN et HEER ont bien mentionné, il est vrai, deux espèces des schistes ligniteux du Rhin, mais, leurs trouvailles nécessitent de nouvelles recherches, les dessins qu'ils en donnent ne pouvant guère nous satisfaire, au point de vue de la systématique moderne concernant le veination des ailes de ces Arthropodes.

M. BAUCKHORN qui collectionne depuis plus de dix ans, avec le plus grand zêle, les articulés de ROTT n'a rencontré aucun Termitidae. Ces archaïques formes d'insectes, assez abondantes dans le succin du Samland, s'observent aussi fréquemment incluses dans le Copal de diverses provenances africaines; elles appartiennent à plusieurs sous-genres de l'ancien genre Termes Linné.

Terminons en disant que dans son travail, si soigné, sur les Termitidae fossiles M. K. v. ROSEN, DE MUNICH, suggère l'idée que ces êtres sont à rapprocher, phylogénétiquement parlant, des

[1]) Die fossilen Termiten. Eine kurze Zusammenfassung der bis jetzt bekannten Funde. Trans. of the second Entomological Congress, 1912.

Blattidae Protoblattinae: Cette opinion, si intéressante qu'elle soit, demande encore à être étayée sur des bases plus irréfutables.

Description des espèces.

1. Névroptères.

Trichopteridae (Phryganidae).

L'aile décrite ci-dessous diffère notablement de Phryganea elegantula et de Ulmeriella bauckhorni. Elle présente les caractèrecs suivants. Longueur de l'aile 12 mill., largeur $3^3/_4$ mill.

Aile arrondie à l'extrémité. Nervure sous-costale rapprochée de la costale et anastomosée au delà du milieu du bord antérieur de l'aile. Nervure radiale longuement fourchue, son secteur part vers le milieu de sa longueur, il est aussi orné d'une fourche (ces deux fourches sont d'égale longueur). La médiane, d'abord simple à peu de distance de sa base, est ensuite longuement fourchue, son rameau supérieur l'est aussi, l'inférieur est aussi branchu. Le cubitus est fourchu peu après son point de départ, son rameau supérieur a aussi une fourche. Sur l'empreinte, on ne remarque qu'une nervure anale simple (il en existait vraisemblablement d'autres, mais, la presque totalité du champ anal est altéré par la fossilisation). La conservation (froissée) de l'empreinte et de la contre-empreinte ne permet pas d'établir les rapports phylogénétiques probables de ce fossile avec les espèces de la faune actuelle.

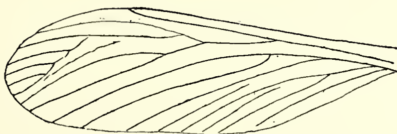


Fig. 1.

2. Hémiptères.

Hétéroptères.

Lygaeidae.

Genre Pachymerus Le Pelletier

Pachymerus antiquus Heyden.

Palaeontogr. t. VIII, p. 16—17, pl. 3, fig. 9.

Le genre Pachymerus est bien représenté dans les terrains tertiaires européens à Aix (Provence), à Oeningen, à Radoboj, à Brunnstatt (Alsace). Il ne semble pas être commun sur les couches aquitaniennes de Rott. Lygaeites mysteriosus Meun. est une intéressante trouvaille de ce gisement rhénan. Les espèces signalées d'Aix

sont ordinairement frustes, ce qui empêche d'en faire une étude critère et de les comparer, avec soin, à celles des autres formations géologiques.

Longueur du corps $5^1/_2$ mill.

Pachymerus antiquus de HEYDEN a les antennes robustes et paraissant être composées de six articles, dont le premier est court, les autres articles cylindriques sont un peu élargis à l'extrémité. Les fémurs des trois paires de pattes sont dilatées. Les segments abdominaux sont très appréciables. Le type de v. HEYDEN est peu net, celui trouvé par M. BAUCKHORN permet d'étudier la morphologie des antennes. De nouveaux documents s'imposent, avant de donner une rigoureuse description de cette espèce, l'insecte, figuré plus loin, étant couché sur le dos, ce qui ne permet pas de voir la veination des élytres, le thorax, l'écusson et les autres organes.

Homoptères.

Genre Agallia Curtis.

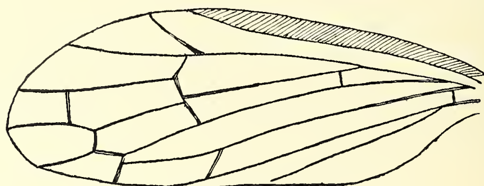


Fig. 2.

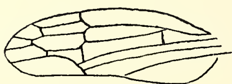


Fig. 2*a*.

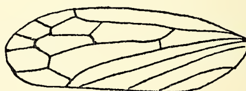


Fig. 2*b*.

Les genres européens Idiocerus Lew et Agallia Curtis différent des autres Bythoscopinae par les antennes qui sont insérées dans une cavité, peu profonde, de la face. Elle est très appréciable (tief.) chez les Pediopsis Burmeister, Macropis Lew et Bythoscopus Germar. La veination des élytres des Agallia et Bythoscopus s'éloigne par de menus détails des cellules apicales [1]).

Agallia sepulta n. sp.

Longueur du corps 4 mill.

[1]) Les caractères des antennes ne sont pas distincts.



1 Fig. 1



3 Fig



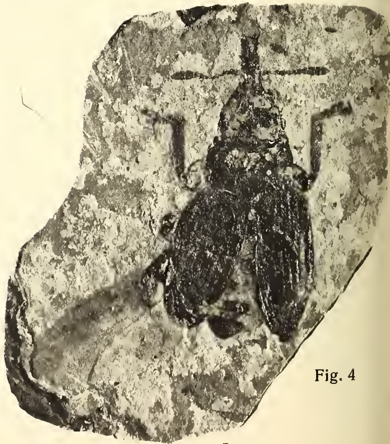
2 Fig. 5



4 Fig.



5 Fig. 6



7 Fig. 4



6 Fig. 4a

F. Bastin, phot.

Heliotypie, Van Leer, Amsterdan

Tête robuste et à peine plus large que le pronotum y compris les yeux qui semblent arrondis. Les ocelles (Nebenaugen) ne sont pas visibles. Elytres bien développés. Veination très nette: nervure cubitale[1]) réunie au bord costal à quelque distance de l'apex de l'élytre. Cellule basale (area basalis) très visible. Trois cellules discoïdales anté-apicales et trois cellules apicales; une nervure anale et une axillaire. Le réseau de la veination des ailes est peu précis et de plus enchevêtré. Les autres caractères ne sont pas conservés, ce qui empêche de comparer ce Cicadaire avec les autres Bythoscopinae et avec les Jassidae de la Sous-famille des Tettigonini, notamment avec le genre Tettigonia Olivier, déjà observé sur les schistes d'Aix, de Radoboj, d'Oeningen etc.

On sait que les Cicadaires ne sont pas très communs dans l'ambre de la Baltique, leur étude, déjà ancienne, demande à être entièrement revisée.

3. *Coléoptères.*

Curculionidae.

Genre Rhynchites. Hbst.

Rhynchites hageni Heyd, Meun.

Palaeontographica t. XV, pl. 23. fig. 6 (1866).

Le rostre est un peu plus long que la tête, large (Heyden dit qu'il est deux fois aussi long que cet organe, ce que contredit son dessin). Les antennes, inséreés à la base du rostre, paraissent être composées de dix articles: le 1e cylindrique et distinctement plus long que les suivants; les articles 2—7 aussi cylindriques; les 3 derniers épaissis, cupuliformes et donnant à l'antenne l'aspect d'une massue. La partie antérieure du thorax est moins large que la postérieure, l'écusson est très petit. Les élytres ovoïdes, un peu allongés sont, comme le dit von Heyden, 2 fois plus longs que le thorax; ils semblent être ornés de huit stries longitudinales formées de points ciliés et rapprochés. Les pattes, assez robustes, (Heyden signale dans la diagnose qu'elles sont minces "dünn", le dessin les montre cependant assez vigoureuses); les articles tarsaux courts et trapus, comme l'indique exactement la figure de Heyden. L'abdomen paraît ovoïde et environ aussi long que les élytres. Longueur du corps 6 mill., longeur de l'élytre 3 mill., largueur $1^1/_4$ mill.



Fig. 3.

[1]) Classification de Melichar.

4. *Hymenoptères.*
Tenthredinidae (Chalastogastra).

Les Térébrants de cette famille sont peu représentés sur les couches Sannoissiennes d'Aix et les schistes Aquitaniens de Rott. Tenthredinites bifasciatus d'Aix avait la veination des ailes trop enchevêtrée pour décrire les menus détails de l'emplacement des veines. La forme de Rott a des antennes rappelant, par leur curieux aspect, celle du genre Pinicola Brébisson. Le réseau des veines (nervures) du spécimen de Rott étant peu net, il est prudent d'assigner, pour le moment, à ce fossile le nom de Pinicolites (nov. gen.).

Pinicolites graciosus n. sp.

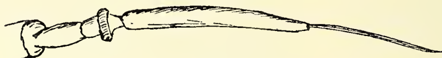


Fig. 4.

Longueur du corps $5^1/_2$ mill.

Les Térébrants Pinicolidae sont de bizarres mouches à scie par la morphologie, toute particulière, des antennes terminées en fouet. Les espèces actuelles ont 12 articles à ces organes. Chez le fossile, on ne peut déterminer exactement leur nombre. Les caractères, les plus appréciables, se résument comme suit : Tête robuste, un peu plus large que le thorax, yeux saillants. Antennes assez longues: le 1e article long, cylindrique; le 2e court; les articles suivants (assez indistincts, chez le fossile) sont épaissis ; le fouet de l'antenne, assez long, commence brusquement. La veination des ailes, très froissée sur le schiste, est indéchiffrable. La tarière est un peu allongée, assez grêle.

Ce Chalastogastra a été trouvé, à Rott, par M. Bauckhorn.

5. *Diptères.*
Mycetophilidae.
Genre Tetragoneura Winnertz.

Ce genre est bien représenté dans le succin de la Baltique. Il n'a pas été signalé des schistes d'Oeningen et de Radoboj. Je ne l'ai pas observé dans le Copal subfossile et d'origine recente. Le genre Tetragoneura semble être rare à Rott. Tetragoneura sannoisiensis Meun.[1]) vient des couches d'Aix en Provence.

[1]) Bull. de la Soc. Géol. de France, 4e serie, t. XIV; année 1914, p. 197, fig. 11.

Tetragoneura veterana n. sp.

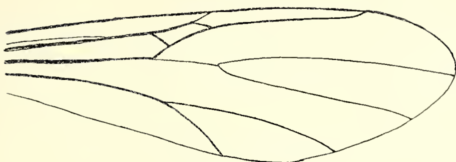


Fig. 5.

Longueur du corps 4¹/₂ mill. Longueur de l'aile 2¹/₄ mill.

Tête aussi large que le thorax, qui est un peu gibbeux. Ailes notablement moins longues que l'abdomen. Bord costal alaire longuement prolongé après le cubitus [1]) (Radius sec. Comstock et Needham). Nervule assistante anastomosée à la sous-costale à quelque distance de la cellule cubitale qui est subrectangulaire. Pétiole de la fourche discoïdale assez court, fourche posticale (5ᵉ et 6ᵉ nervures) plus longue que la discoïdale.

Le dessus des segments abdominaux devait être orné de bandes foncées. Les antennes, assez grêles, paraissent être pourvues d'articles subcylindriques et courts. Les autres caractères sont indistincts. [2])

BIBLIOGRAPHIE.

Meunier Fernand. 1917. Sur quelques insectes de l'Aquitanien de Rott (Sept-Montagnes, Prusse rhénane). Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, tweede Sectie, Deel XX, N⁰. 1, Amsterdam. (Pour autre Bibliographie voir: page 16 et 17 de ce travail).

Meunier Fernand. 1918. Neue Beiträge über die fossilen Insekten aus der Braunkohle von Rott (Aquitanien) am Siebengebirge (Rheinpreussen). Jahrb. d. Preuss. Geol. Landesanstalt, Bd. XXXIX, Teil 1, Heft 1, S. 141—153; Taf. 10 u. 11. Berlin, 1918 (1919).

FIGURES DU TEXTE.

---

[1]) Classification de Winnertz: Beitrag zu einer Monographie der Pilzmücken.

[2]) Par la forme de sa cellule cubitale et son radius arqué (cubitus sec. Winnertz) ce curieux Tetragoneura, nécessitera, peut-être, par la suite, la création du genre Paleotetragoneura.

EXPLICATION DE LA PLANCHE[1]).

Fig. 1. Phryganidae gen.? *n. sp.* (Nevroptera).
Fig. 2. Pachymerus antiquus Heyden (Meun.) Heteroptera.
Fig. 3. Agallia sepulta *n. sp.* (Homoptera).
Fig. 4. Rhynchites hageni Heyden (Meun.) Coleoptera.
a. vu du dos.
b. vu de côté.
Fig. 5. Pinicolites graciosus *n. gen. n. sp.* (Hymenoptera).
Fig. 6. Tetragoneura veterana *n. sp.* (Diptera).

---

[1]) Les clichés ont été exécutés par mon distingué ami M. Ferd. Bastin d'Anvers. Les figures du texte sont de Mme F. Meunier.

Physiologie. — De Heer MAGNUS biedt eene mededeeling aan van den Heer A. DE KLEYN: „*Tonische labyrinth- en halsreflexen op de oogen.*"

(Mede aangeboden door den Heer ZWAARDEMAKER).

Onderzoekingen die in de laatste jaren in dit instituut verricht werden, hebben aangetoond, dat bij verschillende diersoorten de tonustoestand der skeletspieren volgens vaste wetten afhankelijk is van den stand van den kop en dat de reflexen, die hierbij eene rol spelen, verdeeld kunnen worden in twee groepen: Tonische labyrinthreflexen, die optreden, wanneer men den stand van den kop in de ruimte en tonische halsreflexen, die optreden, wanneer men den stand van den kop ten opzichte van den romp verandert. In deze mededeeling zal worden nagegaan in hoever ook voor de oogspieren deze tonische labyrinth- en halsreflexen kunnen worden aangetoond.

I. *Tonische labyrinthreflexen op de oogspieren.*

Tonische labyrinthreflexen op de oogspieren zijn reeds vele malen zoowel bij den mensch als bij verschillende dieren nader onderzocht; het zijn de z.g. compensatorische oogstanden.

Een uitgebreid en ook quantitatief onderzoek bij konijnen werd voor enkele jaren in Pflügers Archiv [1]) gepubliceerd.

Voor nadere details moge naar deze mededeeling verwezen worden; op de volgende eindresultaten zij hier nog eens de nadruk gelegd:

a. Bij elken stand van den kop in de ruimte vindt men ook eenen bepaalden stand der oogen in de orbita.

b. Indien de kop van eenen stand in eenen anderen stand wordt gebracht, bereiken de oogen hunnen nieuwen stand in de orbita, hetzij door raddraaiingen, hetzij door verticale bewegingen, hetzij door eene combinatie van deze beide, terwijl voor zijwaartsche bewegingen in de richting van de ooglidspleet geen vaste gegevens konden gevonden worden.

Evenmin gelukte dit BENJAMINS [2]) bij zijne proeven op visschen.

---

1) J. v. D. HOEVE und A. DE KLEYN. Tonische Labyrinthreflexe auf die Augen. Pflügers Archiv. für die ges. Physiologie. Bd. 169. S. 241. 1917.

2) C. E. BENJAMINS. Contribution à la Connaissance des Réflexes toniques des muscles de l'oeil. Archives Néerlandaises. Tome II, 4e livraison, p. 536 (1918).

c. In het algemeen kan men zeggen, dat indien de kop van eenen stand in eenen anderen stand gebracht wordt, het oog dusdanige bewegingen uitvoert om zijnen nieuwen stand in de orbita te bereiken, dat het a.h.w. tracht zijn stand in de *ruimte* te behouden. Dat dit niet geheel gelukt blijkt uit de curven van bovengenoemde mededeeling. Hierop wordt later nog teruggekomen.

Uitdrukkelijk moge er nog eens op gewezen worden, dat deze tonische reflexen geheel te scheiden zijn van de voorbijgaande oogbewegingen, welke *gedurende* of *direct na* het bewegen van den kop optreden. In de literatuur vindt men nog dikwijls, dat dit verschil meer of minder uit het oog wordt verloren. De compensatorische oogstanden worden door zuiver tonische reflexen bepaald, en zijn *alleen* afhankelijk van den *stand* van den kop in de ruimte. De bepaalde oogstand blijft dan ook zoolang bestaan als deze stand in de ruimte niet verandert.

Bij alle proeven over compensatorische oogstanden dient er tevens nauwkeurig op gelet te worden, dat gedurende de proef de stand van den kop ten opzichte van den romp niet kan veranderen.

Dat we bij de bovengenoemde onderzoekingen werkelijk met labyrinthreflexen te doen hadden, kon gemakkelijk worden aangetoond: na dubbelzijdige labyrinthexstirpatie waren deze geheel verdwenen.

II. *Tonische halsreflexen op de oogspieren.*

Over tonische halsreflexen op de oogspieren is in de literatuur zeer weinig bekend. Alleen Bárány [1]) heeft in 1907 een onderzoek gepubliceerd waarbij het bestaan van dergelijke reflexen aannemelijk werd gemaakt. Wanneer bij konijnen de kop gefixeerd en nu de romp ten opzichte van den kop om verschillende assen bewogen werd, traden er oogbewegingen op. De uitkomsten waren echter wisselend en tevens bleken de reflectorische oogbewegingen afhankelijk te zijn van den stand van den kop in de ruimte. Het vermoeden dat hier halsreflexen in het spel zouden zijn, kon wegens technische moeielijkheden, niet experimenteel worden aangetoond.

Nu is het a priori al zeer onwaarschijnlijk, dat zuivere halsreflexen principieel wisselend zouden zijn, al naar gelang van den stand van den kop in de ruimte. De vraag dringt zich dan ook van zelf op, of we bij deze reflexen van Bárány niet met eene superpositie van hals- en labyrinthreflexen te doen kunnen hebben. De oogbewegingen, tengevolge van de *zelfde* halsreflexen kunnen zeer goed verschillend

---

[1]) R. Bárány. Augenbewegungen durch Thoraxbewegungen ausgelöst. Centralbl. f. Physiol. Bd. XX.

zijn, indien deze reflexen aangrijpen op oogen, die tengevolge van tonische labyrinthreflexen al naar gelang van den stand van den kop in de ruimte eenen anderen stand in de orbita innemen.

Wil men dan ook alleen den invloed van tonische halsreflexen op de oogspieren onderzoeken, zoo is het noodzakelijk dit onderzoek te verrichten bij dieren zonder labyrinthen, bij welke dus geen tonische labyrinthreflexen kunnen optreden.

A. Tonische halsreflexen op de oogen bij labyrinthlooze konijnen.

Dit onderzoek werd bij 6 konijnen verricht. Na dubbelzijdige labyrinthexstirpatie, volgens eene methode reeds vroeger in Pflügers Archiv aangegeven [1]), werd enkele dagen gewacht, totdat de eerste schokverschijnselen van de operatie verdwenen waren. Daarna werd de kop gefixeerd en bewegingen met den romp om verschillende assen uitgevoerd, waarbij de optredende oogbewegingen nauwkeurig werden nagegaan. Het onderzoek werd uitgevoerd bij verschillende standen van den kop in de ruimte, en gaf het volgende resultaat:

a. Na dubbelzijdige labyrinthexstirpatie oefent de stand van den kop in de ruimte geen invloed meer uit op den aard der tonische halsreflexen; bij verschillende standen werden steeds dezelfde reflexen gevonden. (Onderzocht werd: kop met onderkaak naar beneden, met onderkaak naar boven, met snuit naar beneden, met snuit naar boven en in beide zijliggingen).

b. Bij elken bepaalden stand van den romp ten opzichte van den kop behoort ook een bepaalde stand van de oogen in de orbita.

c. Bij draaiingen van den romp om verschillende assen bereiken de oogen door verschillende bewegingen hunnen nieuwen stand in de orbita en wel:

1. Bij draaiing van den romp om zijne dorso-ventrale as door bewegingen in de richting van de oogspleet. Het oog waarheen de romp bewogen wordt gaat in de richting van den neus, het andere oog in de richting van het oor.

2. Bij draaiing van den romp om zijne frontrale as door rollingen. Bij beweging van den romp naar de kruin, rollen de beide oogen met de bovenste pool in de richting van den neus, bij beweging van den romp naar de onderkaak met de bovenste pool in de richting van het oor.

3. Bij draaiingen van den romp om zijne lengteas, door verticale bewegingen. Het oog waarheen de rug van het dier gedraaid wordt, gaat naar beneden, het andere oog naar boven.

[1]) Pflügers Archiv. Bd. 145, blz, 549, 1912.

Het bleek, zooals trouwens te verwachten was, dat dezelfde reflexen optreden als men den romp niet ten opzichte van den kop, maar omgekeerd den kop ten opzichte van den romp beweegt. Door dit te vergeten is BÁRÁNY in eene latere mededeeling tot verkeerde conclusies gekomen. Hierop wordt beneden nader teruggekomen.

Beweegt men nu *den kop ten opzichte van den romp*, dan vindt men weer hetzelfde, wat reeds voor de tonische labyrinthreflexen gevonden werd:

4. In het algemeen kan men zeggen, dat indien de kop van eenen bepaalden stand ten opzichte van den romp in eenen anderen gebracht wordt, het oog ook bij labyrinthlooze dieren dusdanige bewegingen uitvoert om zijnen nieuwen stand in de orbita te bereiken, dat het a. h. w., *tracht* zijn stand in de *ruimte* te behouden.

Deze halsreflexen zijn echter veel geringer dan de vroeger beschreven tonische labyrinthreflexen. Alleen voor de bewegingen in de richting van de oogspleet schijnen uitsluitend de halsreflexen eene rol te spelen.

Zooals hierboven reeds werd meegedeeld, kon noch in de onderzoekingen met v. D. HOEVE, noch in die van BENJAMINS, de invloed van tonische *labyrinth*reflexen op deze soort van oogbewegingen worden aangetoond. Bij bewegingen van den kop in een horizontaal vlak is dus het konijn voor compensatorische oogstanden schijnbaar uitsluitend op tonische halsreflexen aangewezen.

B. Tonische halsreflexen bij normale dieren.

Boven werd reeds de veronderstelling geuit, dat de halsreflexen, die BÁRÁNY bij verschillenden stand van den kop in de ruimte bij zijne proefdieren gezien heeft, te verklaren zouden zijn uit eene superpositie van tonische labyrinth- en tonische halsreflexen. Bij een nader onderzoek bleek dit nu werkelijk het geval te zijn. Het is niet noodzakelijk al deze reflexen de revue te laten passeeren. Slechts *een* voorbeeld moge nader geanalyseerd worden.

BÁRÁNY vond dan dat bij gefixeerden kop en draaien van den romp om zijn dorso-ventrale as het volgende gevonden wordt: onderzoekt men het dier in den normaalstand, wanneer de kop zich in een horizontalen stand met onderkaak naar beneden bevindt, zoo beweegt bij draaien van den romp naar het linker oog, zich het linker oog in de richting van de oogspleet naar den neus toe, het rechter oog naar het oor toe. Bij draaien naar het rechter oog beweegt zich het rechter oog naar den neus en het linker in de richting van het oor. Voert men nu echter dezelfde bewegingen met den

romp uit, terwijl de kop zich met den snuit naar beneden bevindt, zoo treedt bij draaien van den romp naar het linker oog een beweging op van het linker oog ongeveer naar boven (dus in eene richting loodrecht op de oogspleet), en van het rechter oog ongeveer naar beneden. De verklaring hiervan is nu zeer eenvoudig, en dit is in fig. 1 schematisch voorgesteld. Fig. 1*a* stelt den stand van het linker oog voor bij zuivere buikligging van het dier met horizontale mondspleet en symmetrischen stand van den kop ten opzichte van den romp.

Wordt nu de romp bewogen om zijne dorso-ventrale as naar het linkeroog toe, zoo beweegt dit oog zich in de richting van de oogspleet naar den neus toe, er treedt eene contractie op van den M. internus en zooals we later zullen zien tegelijkertijd eene verslapping van den M. externus. Daardoor wordt door eene beweging in de richting van den pijl een nieuwe stand Fig. 1*b* bereikt. Thans wordt

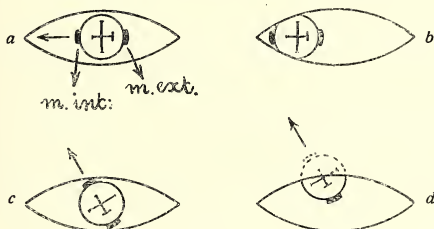


Fig. 1.

de kop in eenen anderen stand gebracht met den snuit loodrecht naar beneden. Bij symmetrischen stand van den romp ten opzichte van den kop, vinden we nu echter eenen geheel anderen stand van het oog in de orbita. Door de tonische labyrinthreflexen heeft het oog eene sterke raddraaiing uitgevoerd met de bovenste pool naar de richting van het oor. (Fig. 1*c*). Daardoor zijn echter ook de inserties van de Mm. internus en externus in de orbita van plaats veranderd. Voert men nu met den romp precies dezelfde beweging uit als van te voren, dan zal nu ook eene contractie van den M. internus en eene verslapping van den M. externus optreden; het resultaat van de beweging van het oog ten opzichte van de orbita is echter eene geheel andere geworden. Het oog beweegt zich nu niet *in de richting* van de oogspleet (Fig. 1*d*), maar ongeveer loodrecht daarop; het linkeroog bereikt zijnen nieuwen stand door eene beweging naar voorboven (het rechter door eene beweging naar achterbeneden.)

Zooals reeds hier boven gezegd, bleken ook andere door

Bárány gevonden verschillen in de halsreflexen bij verschillenden stand van den kop in de ruimte door eene superpositie van labyrinth- en halsreflexen te verklaren te zijn. Daar de tonische labyrinthreflexen nu eens in dezelfde, dan weer in tegengestelden zin werken of soms, zooals in bovengenoemd voorbeeld meer naast de tonische halsreflexen optreden, vindt men een schijnbaar geheel onregelmatig complex van reflexen, die op het eerste gezicht moeilijk te ontwarren zijn.

C. Invloed van doorsnijding van de sensibele wortels van N. cervicalis 1 en 2 op de tonische halsreflexen op de oogen.

Zooals reeds hierboven werd medegedeeld vermoedde Bárány bij zijne reflexen met halsreflexen te doen te hebben, maar kon dit door technische moeielijkheden niet aantoonen. Deze moeielijkheden waren ook in het Instituut bekend. In een vroeger gepubliceerd onderzoek van Magnus en Storm van Leeuwen[1]) werden bij katten en konijnen de tonische halsreflexen op de skeletspieren uitgeschakeld door doorsnijding van de sensibele wortels van de Nn. cervicales 1, 2 en 3. Terwijl dit bij katten goed te verrichten was, leverde het bij konijnen groote moeielijkheden op. De sensibele wortels van cervicalis 1 kan men vrij eenvoudig bereiken door splijting van de membrana atlanto-occipitalis. Bij goede focale belichting ziet men de sensibele vezels vrij verloopen en kan men deze met een haakje doortrekken. Treedt, wat soms gebeurt, eene bloeding uit een in de buurt van vezels verloopende vene op, dan is het beter de operatie te staken, daar men dan nooit weet of de operatie volledig geschied is. De sensibele wortel van cervicalis 2 kan men buiten het wervelkanaal bereiken en de doorsnijding hiervan is dan ook vrij eenvoudig. De moeielijkheden komen eerst wanneer men probeert den sensibelen wortel van cervicalis 3 door te snijden. Dit moet in het wervelkanaal gebeuren en de bloeding is hierbij meestal zoo hevig, dat het dier reeds gedurende de operatie te gronde gaat. In het onderzoek van Magnus en Storm van Leeuwen is het dan ook maar tweemaal gelukt dieren na de operatie in het leven te houden.

Het leek dan ook niet gewenscht weer een groot aantal dieren op te offeren; er werd dus eerst nagegaan, hoe het met de halsreflexen stond na doorsnijding van de sensibele wortels van cervicalis 1 en 2. De proeven werden op de volgende wijze verricht: Eerst

[1]) R. Magnus und W. Storm v. Leeuwen. Die akuten und die dauernden Folgen des Ausfalles der tonischen Hals- und Labyrinthreflexe. Pflügers Arch. 159. 157. 1914.

dubbelzijdige labyrinth-exstirpatie om de tonische labyrinthreflexen geheel uit te schakelen. Na een paar dagen werden de dieren nauwkeurig op tonische halsreflexen onderzocht. Alleen bij dieren die de tonische halsreflexen op de oogen zeer duidelijk vertoonden werden dan de sensibele wortels van C. 1 en 2 doorgesneden. Het resultaat was het volgende:

Bij 1 dier waren na doorsnijding van de sensibele wortels van Nn. cervical. 1 en 2 de tonische halsreflexen geheel verdwenen.

Bij 2 dieren waren deze nog, hoewel zeer verzwakt, aanwezig.[1])

Door sectie werd de volledigheid der operatie gecontroleerd.

Hieruit volgt dus, dat de reflexboog voor de tonische halsreflexen in hoofdzaak verloopt door de sensibele wortels van Nn. cervicalis 1 en 2, maar dat bij sommige konijnen ook de n. cervicalis 3 nog centripetale vezels voor deze reflexen bevat.

D. De reciproke innèrvatie der oogspieren bij de tonische halsreflexen.

Uit de onderzoekingen van SHERRINGTON [2]) is bekend, dat bij blikbewegingen contracties van bepaalde oogspieren gepaard gaan met verslapping van de antagonisten. BARTELS [3]) kon hetzelfde aantoonen voor de verschillende nystagmusvormen.

Juist de tonische oogreflexen leken nu een goed object om dit ook voor deze reflexen na te gaan en graphisch te registreeren.

De registratie van de tonische labyrinthreflexen levert groote moeilijkheden op, daar dan telkens de kop in eenen anderen stand in de ruimte moet gebracht worden.

Geheel anders is dit met de tonische halsreflexen, waarbij men den kop stevig fixeert en met den romp bewegingen uitvoert.

De proeven werden op de volgende wijze verricht: In aethernarcose werd tracheotomie verricht, de carotiden werden onderbonden, de vagi doorgesneden. Daarna werden de Mm. rectus internus en externus van één oog geprepareerd, een draadje aan de spieren bij de insertie aan den bulbus bevestigd en daarna de spieren van den bulbus losgeknipt. De bulbus met de andere oogspieren werden daarna geëxstirpeerd en nu beide spieren elk afzonderlijk door middel van het draadje over een katrol met een hefboompje verbonden, waardoor de contracties der oogspieren op een kymographion konden

[1]) Bij één ander dier waren de tonale reflexen nog minimaal op te wekken. Bij de sectie bleek dat aan elke zijde van n. cervicalis 1 een vezeltje was blijven staan.

[2]) SHERRINGTON. Proceedings Royal Society **53**, 407.

[3]) BARTELS. Graefe's Archiv. Mitteilung I—IV. 76, 77, 78 und 80.

worden geregistreerd. Het geheel dus een proefopstelling zooals Bartels beschreven heeft. Gedurende de proef werd met aethernarcose doorgegaan of wat nog beter beviel, werd met aethernarcose opgehouden, nadat de beide groothersenhemisphaeren verwijderd waren (thalamusdier volgens Magnus).

De graphische voorstelling van zoo'n proef bij een thalamusdier ziet men in Fig. 2. Boven registratie van de contracties van den M. rectus

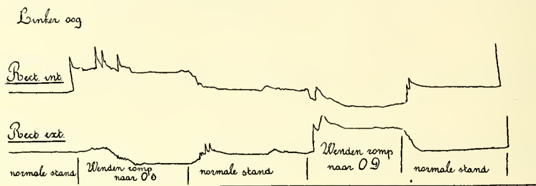


Fig. 2.

int., beneden van den M. rectus extern. van het linker oog.

1. Uitgegaan werd van: Dier in buikligging, mondspleet horizontaal, romp symmetrisch ten opzichte van den kop. (Normaalstand in de curve).

2. Daarna werd de romp om zijne dorso-ventrale as zoover mogelijk gedraaid naar het linker oog toe. (Wenden van den romp naar *OS*). Hierbij ziet men eene duidelijke contractie van den M. internus en eene duidelijke verslapping van den M. externus, optreden. Deze nieuwe contractietoestanden blijven bestaan zoolang als de romp in den nieuwen stand gehouden wordt.

3. Romp weer terug in den normalen stand, hierbij treedt eene verslapping van den M. internus en eene contractie van den M. externus op.

4. Draaiing van den romp om eene dorso-ventrale as zoover mogelijk naar het rechter oog. (Wenden van den romp naar *OD*.). Hierbij treedt eene nieuwe verslapping op van den M. internus en eene contractie van den M. externus. Ook hierbij ziet men weer zeer duidelijk het tonische karakter van den reflex.

5. Romp weer in normalen stand: Contractie van den M. internus en verslapping van den M. externus, zoodat de spieren weer in den ouden contractietoestand van het begin van de proef zijn teruggekomen.

Een vijftal dergelijke proeven werden verricht. Steeds werd hetzelfde beeld gevonden. Soms was de contractie, dan weer de verslapping der spieren beter te zien, soms waren beide duidelijk zooals in de beschreven proef, éénmaal was alleen de verslapping van beide spieren duidelijk aan te toonen. Dit is natuurlijk afhankelijk van den

graad van tonus, waarin de spieren bij het begin van de proef verkeeren.

Hieruit volgt dus, dat, zooals te verwachten was, ook voor de tonische halsreflexen eene reciproke innervatie der oogspieren is aan te toonen, maar tevens, dat door registratie der contractietoestanden van antagonistische oogspieren het *tonische* karakter der bovenbeschreven halsreflexen duidelijk te demonstreeren is.

III. *De combinatie van tonische labyrinth- en halsreflexen.*

Bij de afzonderlijke bespreking der tonische labyrinth- en halsreflexen is gebleken, dat men bij beide in het algemeen kan zeggen dat wanneer men den kop van eenen bepaalden stand in eenen anderen brengt, de oogen dusdanige bewegingen uitvoeren, dat zij *trachten* hun stand in de *ruimte* te behouden.

Tevens bleek dat dit noch door de tonische labyrinthreflexen noch door de halsreflexen bereikt wordt; door de halsreflexen in nog veel geringere mate dan door de labyrinthreflexen.

Het is nu de vraag wat eene combinatie van labyrinth- en halsreflexen kan tot stand brengen.

Voor een quantitatief onderzoek, leenen zich hiervoor het beste de oogstanden, die optreden, wanneer men in een vertikaal vlak den kop ten opzichte van den romp in verschillende standen brengt (dus bij heffen en laten zakken van den kop).

Zooals hierboven gezegd kan men bij gefixeerden romp de tonische labyrinthreflexen alleen onderzoeken door ook den kop te fixeeren en nu het geheele dier (en dus ook den kop), in verschillende standen in de ruimte te brengen, waarbij tonische halsreflexen uitgesloten worden, doordat de stand van den kop ten opzichte van den romp gedurende de proef niet verandert. Ook kan men alleen tonische halsreflexen onderzoeken door den stand van den kop ten opzichte van den romp te veranderen maar dan bij dieren waarbij tevoren door dubbelzijdige labyrinthexstirpatie de tonische labyrinthreflexen zijn uitgeschakeld.

Brengt men echter bij *normale* dieren den kop ten opzichte van den gefixeerden romp in verschillende standen, dan zullen er èn tonische labyrinthreflexen optreden, doordat de stand van den kop in de ruimte verandert èn tonische halsreflexen, doordat de stand van den kop ten opzichte van den romp wisselt.

Fig. 3 illustreert een dergelijke proef.

Op de cornea is, na cocainisatie een kruis gebrand. Voor het oog bevindt zich een raampje zooals bij de proeven met v. d. Hoeve

voor de tonische labyrinthreflexen gebruikt is. Door het oog met raampje bij verschillende standen te photografeeren, kunnen zooals vroeger aangegeven de raddraaiingen direct bepaald worden.

In de curve is 1 mM. = 1° raddraaiing.

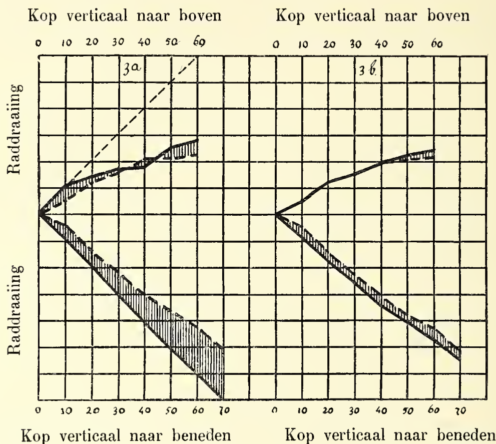


Fig. 3.

Fig. 3. De doorgetrokken lijn geeft de raddraaiingen aan bij het opheffen en laten zakken van den kop.

De gestippelde lijn geeft de raddraaiingen aan voor de tonische labyrinthreflexen alleen, bepaald op de wijze zooals vroeger met v. d. Hoeve aangegeven. Het gearceerde gebied geeft dus de raddraaiingen waarvoor alleen de halsreflexen zijn verantwoordelijk te stellen.

Later werden bij het dier de sensibele wortels van Nn. cervicalis 1 en 2 beiderzijds doorgesneden.

In Fig. 3*b* ziet men nu dat de raddraaiingen bij opheffen en laten zakken van den kop ongeveer gelijk zijn aan de raddraaiingen bepaald voor de tonische labyrinthreflexen alleen. Het gearceerde gedeelte der curve (halsreflexen) is echter niet geheel verdwenen, zoodat bij dit dier ook Nn. cerv. 3 nog bij de halsreflexen eene zwakke rol spelen.

Beschouwen we nader Fig. 3*a*:

Begin van de proef: 0°: dier in buikligging, mondspleet horizontaal. Laten zakken van den kop:

10° zakken van den kop; raddraaiing 10°						
20°	„	„	„	„	„	20° etc.
70°	„	„	„	„	„	70°.

Wij zien dus, dat bij het laten zakken van den kop tot 70° *onder de horizontale de stand van het oog in de ruimte absoluut constant blijft, het oog voert evenveel graden raddraaiing* (*met de bovenste pool in de richting van het oor*) *uit, als de kop graden onder de horizontale zakt.*

Opheffen van den kop:

10° heffing:	raddraaiing	10°	
20° „	„	15°	etc.
60° „	„	37°	

Hieruit volgt dat bij heffing van den kop slechts tot eene heffing van 10° *boven de horizontale de stand van het oog in de ruimte constant blijft. Daarna gaat het oog afwijken.*

Met het oog op moeielijkheden bij het photografeeren werd in deze proef slechts eene daling van den kop tot 70° onder de horizontale en eene heffing tot 60° boven de horizontale uitgevoerd.

In 5 andere proeven werd een daling tot 90° en een heffing tot ongeveer 80° uitgevoerd en nu de raddraaiingen door middel van een graadboog met het bloote oog bepaald.

Constant werd nu gevonden, dat het oog zijn stand in de ruimte bewaart bij een laten zakken van den kop tot 90° *onder de horizontale en bij eene heffing tot* 10° *boven de horizontale.*

Neemt men nu in aanmerking, dat bij de normale houding van het konijn de kop ongeveer 35° naar beneden gebogen is, dan ziet men, dat het dier in het dagelijksche leven van uit dezen stand in het verticale vlak binnen vrij ruime grenzen (naar beneden ongeveer 55° en naar boven ongeveer 45°) elken anderen stand met zijn kop kan aannemen, zonder dat de stand van het oog in de ruimte en dus ook zonder dat zijn gezichtsveld verandert.

Dit feit is ook reeds door BÁRÁNY[1]) opgemerkt. Hij brandde een lijn op de cornea en ging nu met het bloote oog den stand van deze lijn na bij bewegingen van den kop in een vertikaal vlak. Hij meent echter hierbij uitsluitend met labyrinthreflexen te doen te hebben. Woordelijk zegt hij „Ich bemerke, das während dieser ganzen Bewegungen des Kopfes die Stellung des Körpers unverändert horizontal belassen wurde. Das Tier ist also mit dem Körper festgehalten, der Kopf aber wird frei nach unten und oben bewegt. Wie wir später

1) R. BÁRÁNY. Nordisk Tidskrift för Oto-Rhino-Laryngologi. Bd. II. N⁰. 4. 1917, p. 477.

hören werden, haben Veränderungen der Körperstellung eine Veränderung der Augenstellung zur Folge."

Later volgt dan de beschrijving van bewegingen, waarbij ook de „Körperstellung" veranderd wordt en worden de reeds boven besproken, door BÁRÁNY gevonden halsreflexen, beschreven.

Deze opvatting van BÁRÁNY berust nu echter op eene vergissing. Het essentieele is niet of de „Körperstellung" dezelfde blijft, maar of de stand van het lichaam ten opzichte van den kop constant blijft. Neigt men dus de kop van een dier naar voren, ook al is de romp geheel gefixeerd, dan zullen er toch halsreflexen opgewekt worden. Dit is trouwens, zooals vroeger reeds gezegd werd, gemakkelijk aan te toonen, door dezelfde kopbeweging uit te voeren bij labyrinthlooze konijnen.

Het constant blijven van het gezichtsveld bij verschillende standen van den kop is te danken aan tonische labyrinth- en halsreflexen en niet aan tonische labyrinthreflexen alleen.

Bij draaiing van den kop om de occipito-nasale as, zullen dergelijke combinaties van labyrinth- en halsreflexen optreden, terwijl bij draaiing van den kop van uit den normalen stand om de dorsoventrale as alleen de halsreflexen eene rol spelen.

SAMENVATTING.

1. Bij het konijn blijkt de tonustoestand der oogspieren evenals dit vroeger voor de skeletspieren door WEILAND kon worden aangetoond, afhankelijk te zijn van den stand van den kop.

2. De reflexen, die dezen tonustoestand regelen kunnen in twee groepen verdeeld worden en wel in tonische labyrinthreflexen en in tonische halsreflexen.

3. De tonische labyrinthreflexen kunnen geïsoleerd onderzocht worden door den kop in verschillende standen in de ruimte te brengen, waarbij zorg moet worden gedragen, dat gedurende de proef de stand van den kop ten opzichte van den romp niet verandert.

4. De vaste wetten, welke voor de tonische labyrinthreflexen gelden werden vroeger in Pflügers Archiv gepubliceerd (v. d. HOEVE en DE KLEYN, en DE KLEYN en MAGNUS).

5. De halsreflexen kunnen geïsoleerd onderzocht worden door den romp in verschillende standen ten opzichte van den kop of omgekeerd den kop in verschillende standen ten opzichte van den romp te brengen. Dit onderzoek moet dan geschieden bij dieren bij welke van te voren de beide labyrinthen verwijderd zijn, zoodat de tonische labyrinthreflexen niet kunnen optreden.

6. Voor de geïsoleerde halsreflexen werd het volgende gevonden: Onafhankelijk van den stand van den kop in de ruimte, blijkt dat:

a. Bij elken stand van den romp ten opzichte van den kop ook een bepaalde stand van de oogen in de orbita behoort.

b. Bij draaiingen van den romp om verschillende assen de oogen door verschillende bewegingen hun nieuwen stand in de orbita bereiken en wel:

α. Bij draaiing van den romp om zijne frontale as door rollingen. Bij beweging van den romp naar de kruin, rollen de beide oogen met de bovenste pool in de richting van den neus, bij beweging van den romp naar de onderkaak met de bovenste pool in de richting van het oor.

β. Bij draaiingen van den romp om zijne lengte-as, door verticale bewegingen waarbij het oog, waarheen de rug van het dier gedraaid wordt, naar beneden, het andere naar boven gaat.

γ. Bij draaiing om zijne dorso-ventrale as door bewegingen in de richting van de oogspleet, waarbij het oog waarheen de romp bewogen wordt neuswaarts, het andere oog oorwaarts beweegt.

Deze compensatorische oogstanden in de richting van de oogspleet konden dus alleen voor de tonische halsreflexen en niet voor de tonische labyrinthreflexen aangetoond worden.

7. Het door BÁRÁNY in 1907 gevonden feit, dat bij *normale* konijnen de oogstanden, optredend bij verandering van den stand van den romp ten opzichte van den kop, verschillend zouden zijn, al naar gelang van den stand van den kop in de ruimte, kan zonder meer verklaard worden door een superpositie van tonische labyrinth- en halsreflexen welke bij de proeven van BÁRÁNY moeten optreden.

8. De centripetale vezels voor den reflexboog der tonische halsreflexen, loopen bij sommige konijnen uitsluitend door de sensibele wortels van de Nn. cervicalis 1 en 2, bij andere spelen hierbij ook de sensibele wortels van de Nn. cervicalis 3 eene zwakke rol.

9. Voor de oogspieren is bij de tonische halsreflexen eene reciproke innervatie aan te toonen. Nagegaan werd dit voor den M. Rectus internus en externus bij draaien van den romp om zijn dorsoventrale as bij gefixeerden kop. Hierbij is het zuiver tonische karakter der halsreflexen ook duidelijk te demonstreeren.

10. Zoowel voor de tonische labyrinth- als tonische halsreflexen geldt in het algemeen, dat bij verandering van den stand van den kop ten opzichte van den romp, de oogen dusdanige bewegingen uitvoeren om hunnen nieuwen stand in de orbita te bereiken, dat zij trachten hun stand in de ruimte te behouden. Dit wordt echter

noch door de tonische labyrinth-, noch door de tonische halsreflexen *alleen* bereikt.

Door de *combinatie* van labyrinth- en halsreflexen wordt echter verkregen, dat het konijn van uit zijne normale houding (kop ongeveer 35° onder de horizontale gezakt) door heffen en laten zakken van den kop binnen ruime grenzen elken stand met zijn kop kan innemen, zonder dat daardoor de stand van zijne oogen in de ruimte verandert en zonder dat daardoor dus eene verandering van het gezichtsveld optreedt.

Utrecht. *Pharmacologisch Instituut der Rijks-Universiteit.*

Dierkunde. — De Heer MOLL biedt eene mededeeling aan van den Heer S. A. ARENDSEN HEIN: „*Techniese ervaringen over de kultuur van Tenebrio molitor*".

(Mede aangeboden door den Heer VAN ITERSON).

Onderzoekingen over variatie in T. molitor, waarvan de resultaten vermeld zijn in de „Journal of Genetics", gaven aanleiding tot het doen van waarnemingen en het verkrijgen van ervaringen over de kultuur van dit dier. Aangezien deze ervaringen minder op hun plaats zijn in een geneties tijdschrift, daar zij uitsluitend betrekking hebben op techniese biezonderheden betreffende de kweking, zo heb ik gemeend, dat de mededeling daarvan toch van nut kon zijn voor hen, die met deze kever wensen te experimenteren.

INHOUD.

1. *Keuze der kultuurschalen.*

Voor de kweking van larven zijn glazen kristalliseerschalen boven alle andere te verkiezen. Uit deze schalen met hun loodrechte, gladde wand kunnen de larven niet ontsnappen.

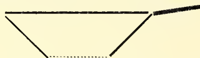
Ook porceleinen zalfpotjes met loodrechte, volkomen gladde wand voldoen goed. Blikken dozen met een, ten behoeve der luchtcirculatie, niet te nauwsluitend deksel zijn alleen *dan* bruikbaar, wanneer de binnenwand spiegelglad is, niet-gevernist of geverfd, zonder roestvlekken en zonder soldeer- of ruwachtige verbindingsnaad, zodat de larven elke steun ontbreekt, om tegen de wand op te kruipen.

Van veel belang is de vervulling dezer voorwaarden wanneer

het er om gaat de kulturen volkomen zuiver te houden, dan heeft men op een en ander nauwkeurig acht te geven, wil men zich voor onaangename verrassingen behoeden. Met glazen kristalliseerschalen is men gevrijwaard tegen elke teleurstelling. Daar de larven beter gedijen, wanneer de laag voedsel niet te dik is, zo is de hoeveelheid larven, die men in een gegeven schaal kan huisvesten, meer afhankelik van het bodemoppervlak dan van de inhoud der schaal. Als minimum dient men voor elke 100 larven ± 20cM² bodemoppervlak beschikbaar te stellen.

Voor een snelle groei en spoedige verpopping moet het voedsel op gezette tijden ververst worden. Wanneer een verversing vereist wordt, wijst dit zich van zelf aan in de verkruimelde, poedervormige toestand, waarin de schilfervormige struktuur der zemelen is overgegaan.

De verversing geschiedt het doelmatigst door afzeefting. Een geschikte vorm van zeef vindt men onder het gewone keukengereedschap (zie nevenstaande schets). Het materiaal is gewoonlik van



blik, de binnenwand en bodem glad, de laatste met *ronde* gaten doorboord (geen draadzeef) van 2 of 3 mM. diameter, al naargelang de grootte der larven.

Door de zeef een *snelle* heen- en weergaande beweging te geven in een horizontale richting, blijven de larven ook horizontaal liggen, hebben geen gelegenheid zich op te richten en blijven op de zeefplaat achter, ook *dan*, wanneer hun dikte $<$ is dan de middellijn der gaten.

Het is een werk van een ogenblik, om bij een grote kultuur van enige duizende larven, deze laatste van de zemelen te scheiden en ze van vers voedsel te voorzien. Voor kulturen, waarvan de larven nog zeer klein zijn, gebruike men zeer fijne draadzeeften. Zo spoedig als doenlik is, houde men daarmede op, omdat het door faeces verontreinigde voedsel door deze fijne zeeften niet voldoende gezuiverd wordt.

De larvenschalen werden afgedekt door een glazen plaat. Door op deze plaat twee balkjes van dik karton stevig vast te lijmen, blijft er tussen de rand van schaal en de glazen plaat een ruimte open, waardoor een voldoende luchtcirculatie kan plaats vinden. Legt men deze kartonbalkjes los tussen de schaalrand en dekplaat en valt door een verschuiving of verplaatsing der schalen zoo'n karton-balkje met het ene einde *in* de schaal, dan gebruiken de

larven deze onmiddellik als een brug om te ontsnappen en vóór men er op bedacht is, is de schaal leeg.

2. *De voeding.*

Afgaande op hetgeen hier en daar in de literatuur vermeld[1]) wordt: dat zemelen een voldoend voedsel zouden zijn voor de larven, werd aanvankelik ook daarmede begonnen. De groei der larven was echter niet bevredigend. Toen werd de toevoeging van een meer *vet*houdende substantie beproefd, in de vorm van beschuit. Al naargelang het aantal larven, werden één of meerdere gave beschuiten in de larvenschaal gebracht. De beschuit werd met graagte gebruikt. Ter vergelijking werden andere schalen van enige turfschijven voorzien. Ook hieronder hopen de larven zich op, en boren zich in de turf grote gangen. Dat de turf hen ook als voedsel zou dienen, leek mij niet waarschijnlik. Ze werd toegevoegd, omdat het mogelik kon zijn, dat de larven in een of ander opzicht daarvan toch nut hadden, gezien de grote graagte, waarmede zij de turfschijven vernielden.

Na deze ervaring werden de volgende vergelijkende proeven genomen:

Zes schalen werden voorzien met:

N°. 1. Uitsluitend zemelen. . . . . (Z).
N°. 2. Zemelen op een onderlaag van turf . . . . . (Z.Tf.).
N°. 3. Uitsluitend meel (bloem) . . . . (M).
N°. 4. Meel (bloem) op een onderlaag van turf. . . . (M.Tf.).
N°. 5. Zemelen met beschuit. . . . . (Z.B).
N°. 6. Meel (bloem) met beschuit . . . . (M.B).

In alle schalen werden in eenzelfde tijdsperiode (27 Mei—21 Junie 1915) 300 eieren uitgelegd. Tot en met 10 Februarie 1916 werden aan poppen geoogst:

TABEL I.

N°. van de schaal.	Voedsel.	Aantal larven van 300 eieren verkregen	Geoogste poppen t/m. 10 Febr. 1916	Geoogste poppen in % van het aantal larven.
1	Z.	250	0	—
2	Z. Tf.	172	0	—
3	M.	247	3	1.2 %
4	M. Tf.	192	13	6.7 „
5	Z. B.	206	43	20.8 „
6	M. B.	225	36	16 „

[1]) FRENZEL p. 298.

Uit bovenstaande, zij het ook voorlopige sijfers, is men geneigd het volgende te konkluderen:

1°. Een uitsluitende zemelenvoeding is ontoereikend voor een normale groei der larven.

2°. Een uitsluitende meelvoeding is beter dan een uitsluitende zemelenvoeding.

3°. Een toevoeging van beschuit aan meel of zemelen bevordert de ontwikkeling der larven aanzienlik.

4°. Onder toevoeging van beschuit geeft zemelen een beter resultaat dan meel; de verpopping is 4 °/₀ groter.

Dit voorlopig resultaat werd nog eens op volgende wijze gekontroleerd. De 10e Februarie 1916 werden de larven van N°. 1 (Z) en N°. 3 (M) afgezeefd en elke groep in twee helften verdeeld van een gelijk aantal larven. Hetzelfde werd gedaan op 20 April 1916 voor N°. 2 (Z.Tf).

De 6 larvengroepen kwamen in afzonderlike schalen. Aan 3 dezer schalen (de helft van elke groep) werd beschuit toegevoegd, de 3 overige schalen behielden het oude voedsel zonder beschuit.

Op 20 April 1916, d. i. 69 dagen na bovenvermelde splitsing, werden de geoogste poppen der subgroepen van N°. 1 geteld en op 8 Julie 1916, d. i. 48 dagen na de splitsing, de poppen van de subgroepen van N°. 3.

De groep N°. 2 had nog geen poppen voortgebracht.

De resterende levende larven werden op een chemiese balans gewogen.

Het resultaat van een en ander vindt men opgesteld in onderstaand overzicht (zie tabel II p. 1241).

Ook hier kan men de vier gevolgtrekkingen uit de eerste proef (Tabel I) getrokken, onverminderd handhaven. Dat de toevoeging van beschuit, ook aan meel, krachtig heeft gewerkt, wijst behalve de grotere poppenoogst (30 °/₀ meer) ook nog het absolute gewicht der resterende larven aan, dat bij M + B bijna dubbel zo groot is als van meel uitsluitend. Ook het enorme verschil in de larvensterfte is opmerkelik.

Tot nu toe was de beschuit altijd in de vorm van gave beschuiten toegediend. Er bestond aanleiding om de vraag te stellen of de beschuit even gunstig zou werken, indien deze fijngewreven en met de zemelen vermengd werd. Uit vroegere experimenten (niet voor voedingsdoeleinden genomen) was toch de ervaring opgedaan, dat larven uitsluitend met fijngemalen beschuit (beschuitmeel) gevoed, *niet* groeien en vele sterven; zo bedroeg de toename van het lichaams-

TABEL II.

N°.	Aantal Larven op 10 Febr. 1916	Voedsel	Geoogste Poppen. Totaal		Geoogste Poppen. In % v/h. aantal Larven		Restant Larven				Gewicht Larven in milligram		Larven-sterfte op 100 Larven
			op 20 April 1916	op 8 Julie 1916	op 20 April 1916	op 8 Julie 1916	op20April 1916		op 8 Julie 1916		Totaal	per Larve	
							Levend	Dood	Levend	Dood			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1*a*	125	Z	0	—	0	—	118	7	—	—	—	—	5.6 %
1*b*	125	Z + B	53	—	42.4 %	—	—	—	—	—	5803	170	—
3*a*	98	M	—	35	—	35.7 %	—	—	41	22	2911	63	22.4 %
3*b*	98	M + B	—	64	—	65.3 %	—	—	31	3	3609	116	3 %
	op 20 April 1916												
2*a*	52	Z + Tf	0 (2*a* and 2*b*)	0 (2*a* and 2*b*)	—	—	—	—	31	21	1850	59	40 %
2*b*	52	Z+Tf+B					—	—	51	1	5811	114	2 %

gewicht in 43 dagen voor de beschuitlarven op 100 oorspronkelik gewicht slechts 48 % met een larvensterfte van 38 %, terwijl die cijfers voor de zemelenlarven 117 % met een sterfte van 1.5 % aanwezen.

De voedingsproeven werden met volgende wijziging voortgezet:

De 118 larven, welke op 20 April 1916 van de proef N°. 1*a* resteerden (zie Tabel II kolom 7), larven, welke dus uitsluitend met zemelen waren gevoed, werden weer in twee gelijke helften (ieder van 59 larven) verdeeld. Met een dezer helften werd doorgegaan met de oude voeding (alleen zemelen), de andere helft kreeg zemelen + beschuitmeel. De 8e Julie 1916 werden de larven van beide groepen afgezeefd en op een chemiese balans gewogen. Poppen werden van deze groepen tussen 20 April en 8 Julie niet geoogst. Het verkregen resultaat was als volgt:

TABEL III.

		Aantal Larven op 20 April	Voedsel	Restant Larven op 8 Julie		Larvensterfte op 100 Larven	Gewicht Larven in milligram	
				Levend	Dood		Totaal	Per Larve
N°. 1*a*	N°. 1*a* 1	59	Z	51	8	13 %	2565	50
	N°. 1*a* 2	59	Z+Beschuitmeel.	59	0	—	8114	137

Het is duidelik, dat de toegediende bijvoeding in de vorm van gemalen beschuit zeer gunstig heeft gewerkt en over 't algemeen niet minder dan in onze proeven met gave beschuit (Tabel II).

Tot zover de proeven over de invloed van beschuit (vet) als bijvoeding.

Nu moest nog worden nagegaan, of zemelen dan wel gebuild meel (bloem), hetzij *met*, hetzij *zonder* beschuittoevoeging, al of niet van gelijke voedingswaarde is voor de larven.

Wij moeten dus nog eens terugkomen op de schalen N°. 4 (M.Tf.), No. 5 (Z.B.) en N°. 6 (M.B.), vermeld in Tabel I.

Van deze groepen waren (zoals Tabel I aangeeft) op 10 Februarie 1916 aan poppen reeds geoogst van N°. 4 (M.Tf.) 13 poppen.
N°. 5 (Z.B.) 43 „
N°. 6 (M.B.) 36 „

Met deze inzameling van poppen werd doorgegaan tot 8 Julie 1916. Toen werden de proeven afgesloten, de geoogste poppen geteld, de larvensterfte bepaald en de resterende larven gewogen.

Onder bijvoeging van het resultaat van proef No. 2*a* (van tabel II),

welke ook bij dit experiment als vergelijking kan dienen, werden volgende uitkomsten verkregen:

TABEL IV.

N°. van de proef.	Voedsel.	Aantal Larven bij de aanvang van de proef.	Geoogste Poppen.		Rest. Larven.		Larven-sterfte op 100 Larven.	Gewicht Larven in milligram.	
			Totaal.	Dood in % v. h. aantal larven	Levend	Dood.		Totaal.	Per Larve.
5 (tab. I)	Z. B.	206	149	72 %	4	53	25 %	619	155
6 (tab. I)	M. B.	225	118	52 „	50	57	25 „	5859	117
2*a* (tab. II)	Z. Tf.	52	0	—	31	21	40 „	1850	59
4 (tab. I)	M. Tf.	192	39	20 „	11	142	74 „	835	76

Uit bovenstaande sijfers blijkt, dat zemelen met beschuit als bijvoeding een veel gunstiger uitwerking heeft gehad dan meel + beschuit; de verpopping is 20 % hoger, de larvensterfte gelijk, het gewicht der resterende larven bedraagt 38 m.Gr. per larve meer.

Dit resultaat was niet te verwachten, toen aanvankelik (zie tab. I) bleek, dat tussen meel en zemelen zonder eenige bijvoeging, het meel te verkiezen was; onder toevoeging van beschuit ziet men het tegenovergestelde en wel met vrij sterk sprekende sijfers.

Het is waarschijnlik alleen het vet- en eiwitgehalte van de beschuit, die hier zoo gunstig hebben gewerkt. Vooral het vet is in zemelen en meel slechts zeer spaarzaam aanwezig (± 1.6 %), terwijl de gebruikte beschuit daarvan 8.9 % bevatte.

Vat men de resultaten dezer voedingsproeven samen, dan kunnen de uitkomsten als volgt geformuleerd worden:

1. Uitsluitende meelvoeding is boven uitsluitende zemelenvoeding te verkiezen.

2. Beschuit als bijvoeding, zoowel bij meel als zemelen, heeft altijd een zeer gunstige invloed op de groei en snellere ontwikkeling (verpopping) der larven; dit geldt zoowel voor beschuit in ongemalen als in gemalen toestand.

3. De gunstigste uitkomsten (meerdere poppen, geringe larvensterfte, hoog larvengewicht) werden verkregen bij een gemengde voeding van zemelen + beschuit.

4. Fijngemalen beschuit is als uitsluitend larvenvoedsel volkomen ongeschikt. De larvensterfte is aanzienlik, de gewichtstoename gering, de verpopping gestaakt.

5. De toevoeging van turfschijven aan meel of zemelen is van geen invloed op de groei der larven en is als voedsel waardeloos.

De turf schijnt direkt of indirekt schadelik te werken; de larvensterfte is abnormaal hoog.

3. *Het aantal vervellingen van de larve.*

In de literatuur[1]) vindt men steeds aangegeven, dat de larve 4 maal van huid verwisselt en dat na de 4e vervelling de pop verschijnt. Deze mededeling is blijkbaar nimmer gekontroleerd, want een eenvoudig onderzoek zou onmiddellik hebben aangetoond, dat deze bewering onjuist is.

In genummerde, met een geschikt voedsel bestelde schaaltjes, werd in elk van deze één larve gedeponeerd. De larven waren hoogstens een of twee dagen oud en nog wit van kleur en alle afkomstig van dezelfde moeder. Op gezette tijden werden deze schaaltjes onderzocht op de aanwezigheid van larvenhuidjes. De eerste huidjes zijn alleen door voorzichtig uitstrijken van het voedsel en onderzoek met een loupe te vinden; zij ontsnappen ondanks een nauwkeurige inspeksie wel eens aan de aandacht, doordat zij niet meer gaaf en in kleine fragmenten gebroken zijn, zodat men ze niet meer als larvenhuidjes kan herkennen. Daardoor is het hieronder opgegeven aantal vervellingen eerder één of twee huidjes meer dan minder.

Wanneer de larven groter zijn en reeds een duidelik bruine tint vertonen, vindt men die afgestroopte huidjes gemakkeliker; zij liggen dan gewoonlik boven op het voedsel. In de eerste periode van sterke groei kan men elke 14 dagen een larvenhuidje verwachten, later is deze regelmaat wel eens gestoord.

Het onderzoek is neergelegd in de tabel op volgende pag.

4. *De infektie met Tyroglyphus farinae.*

Tyroglyphus farinae is een kleine mijt, dorsoventraal sterk afgeplat, met een lengte van ± 0.4 mM..

De eieren van deze mijt schijnen wel altijd in het meel of de zemelen aanwezig te zijn, om eerst onder bepaalde omstandigheden, waarvan vochtigheid wel de belangrijkste faktor schijnt te zijn, tot ontwikkeling te komen.

Zijn de levensvoorwaarden voor deze mijt gunstig, dan kan de vermenigvuldiging zo buitengewoon sterk zijn, dat de gehele laag van zemelen of meel in een tyroglyphusmassa veranderd schijnt.

---

[1]) Brehm, p. 128. — Frisch, p. 1—3, dl. III. — Saling, p. 7—8. — Sturm, p. 21—22.

Datum van de oogst.	Aantal geoogste huidjes van Larve							
	N°. 1	N°. 2	N°. 3	N°. 4	N°. 5	N°. 6	N°. 7	N°. 8
9 November 1918 [1])								
28 „ „	1	1	2	1	1	1	2	1
13 Desember „	1	1	1	1	1	1	1	1
29 „ „	1	0	2	0	1	1	1	2
15 Januarie 1919	1	2	1	1	2	2	2	1
31 „ „	2	1	1	1	1	1	1	1
14 Februarie „	1	1	1	1	1	1	1	1
28 „ „	1	1	1	1	2	1	1	0
14 Maart „	1	1	2	1	1	2	1	1
30 „ „	1	1	1	1	1	1	1	2
13 April „	1	1	0	1	1	0	1	1
30 „ „	1	1	1	1	0	1	1	1
14 Mei „	1	1	0	1	1	1	1	1
26 „ „	—	—	1	—	—	—	—	—
Totaal huidjes per Larve	13	12	14	11	13	13	14	13
Duur van het Larvenstadium in dagen.	187	187	209	187	187	187	187	187

[1]) Datum van geboorte der Larve.

Wel parasiteert deze mijt niet op de larve, maar door voedselonttrekking wordt de groei der larven toch belangrijk benadeeld.

Ook de ontwikkeling der poppen, uit een met Tyroglyphus besmette larvenschaal geoogst, ondervindt van de mijt grote storingen. In dichte hoopjes nestelt de mijt zich tussen en achter de poten, vleugels en antennen en geeft dan aanleiding tot deformiteiten dezer organen bij de later uitsluipende kevers.

Ik begon mijn onderzoekingen met Tenebrio in het voorjaar van 1915 en werkte de gehele zomer door zonder broedstoven. De mijt trad het eerst op in 6 kultuurschalen tegelijk, en wel in schalen, welke opzettelik in een zeer vochtige omgeving waren geplaatst; de ontwikkeling en vermenigvuldiging der mijt was in die schalen zo intens, dat deze 6 kulturen moesten worden weggedaan.

Later werd met andere schalen, welke vrij in het laboratorium

stonden, eene gelijksoortige ervaring opgedaan, toen een periode van vochtige weersgesteldheid aanbrak; in verscheidene kulturen werd de mijt toen aangetroffen.

Ik wist aanvankelik niets beters te doen, dan deze schalen van de andere te isoleren. Dat deze isolatie noodzakelik is, wil men niet al de kulturen in korte tijd besmet zien, blijkt wel uit het feit, dat, ondanks de schalen met een direkt op de schaalrand liggende glazen plaat afgedekt zijn, de infektie toch van de ene schaal op de andere overgaat. De mijt kruipt tegen de wand van de schaal op, en tracht tussen de schaalrand en de afdekkende glazen plaat naar buiten te komen, waarin hij gewoonlik slaagt, omdat er altijd wel een opening te vinden is, groot genoeg om zijn plat lichaam door te laten.

Toen werd een middel beproefd, dat in zover doel trof, dat een infektie van schaal op schaal was opgeheven, ook al staan de schalen onbedekt naast elkaar. Op ± 2 cM. van de schaalrand werd met een breed penseel rondom de binnenwand een ringwal van vaseline aangebracht. Door deze vettige substantie kan de mijt niet heentrekken en de infektie blijft tot de schaal beperkt, vooral wanneer men die vaselinering van tijd tot tijd wat aandikt.

Maar beperking van de verspreiding der infektie is maar een indirecte bestrijding van het kwaad, dat soms grote afmetingen kan aannemen, wanneer het optreden daarvan ook gezocht moet worden in de slechte kwaliteit van de gebruikte zemelen of het meel. De ervaringen daaromtrent waren in den beginne zo teleurstellend, dat ik een tijd gemeend heb deze onderzoekingen geheel te moeten opgeven. Groot was dan ook de voldoening, toen de ervaring werd opgedaan, dat alles op eenmaal geheel anders werd, vanaf het ogenblik dat alle kulturen bij een konstante temperatuur van 25° C. in broedstoven werden overgebracht.

Wel gebeurde het (vooral bij vochtige weersgesteldheid), dat hier en daar de mijt optrad, maar door een algemene toepassing van de vaselinering, een spoediger afzeefting en verversing van het voedsel, en een eventuele stijging van de temperatuur tot 28° C. bleef ik de toestand zodanig meester, dat Tyroglyphus farinae geen gevaarlike vijand meer voor ons is.

5. *De inzameling van Poppen en Kevers.*

Zodra de poppen verschijnen, neme men ze uit de larvenschaal. Zelfs wanneer men ze niet in mannelike en vrouwelike individuen wenst te schiften, doet men om verschillende redenen beter niet zo lang met de poppenoogst te wachten, totdat de kevers uitsluipen.

Wanneer de zemelenlaag niet te dik is, werken de poppen zich door een strekking en daaropvolgende kromming van het lichaam naar de oppervlakte, hetzij in hun geheel, hetzij dat alleen het distale einde van het abdomen boven de zemelenlaag uitsteekt. De zijdelings verbrede met 3 of 4 scherpe stekels voorziene laterale randen der segmenten 5 t/m 11, zijn wonderwel ingericht, om dat opwerken zo gemakkelik en snel mogelik te maken. Dat deze verbrede, met stekels bezette zijranden, alleen voor het poppenstadium van dienst zijn, blijkt wel daaruit, dat deze stekelvorm met de poppenhuid wordt afgeworpen en bij de kevers niet meer terugkeert.

Bij een broedstooftemperatuur van 25° C. kunnen na de laatste poppenoogst de larvenschalen 7 dagen staan, voordat zij weer op poppen nagezien moeten worden. Bij genoemde temperatuur duurt de ontwikkeling van pop tot kever van ± 10 tot 12 dagen.

De geoogste poppen werden overgebracht in kleine, diepe schotels van wit aardewerk en waarvan de bodem bedekt was met een zwarte satinetlap.

Zodra de kevers uitsluipen, kruipen deze, het licht schuwende, onder de lap of in de omgekrulde randen van deze. Het aantal afgeworpen poppenhuidjes, die boven op de lap blijven liggen, geeft het aantal kevers aan, die zich ergens onder de lap schuilhouden.

Behoeven de kevers niet dageliks geoogst te worden, dan legge men onder de lap nog een stukje beschuit. Wordt hun niet tijdig voedsel aangeboden, dan vreten zij de poppen aan.

De poppenschalen werden afgedekt met een glazenplaat, die over de rand heen reikt. Op deze wijze kunnen zij tot 10 schalen hoog in de broedstoven worden opgestapeld, terwijl een ontsnappen van de kevers is uitgesloten.

6. *De eierenoogst.*

De inzameling van eieren was voor het verkrijgen van een grote nakomelingschap een zaak van niet gering belang.

De moeilikheden, welke daarbij verwacht werden, hebben zich niet voorgedaan; het vraagstuk heeft zich op zeer bevredigende wijze opgelost.

De in de poppenschalen uitgeslopen kevers worden overgebracht naar de keverdozen, waarin de eierenproduktie wordt afgewacht.

De kevers werden in blikken dozen gehouden met *gladde* wand en voorzien van een niet te hermeties sluitend deksel. De bodem der dozen wordt bedekt met een zwarte satinetlap, waarin enige

gaten zijn geknipt, om de kevers door te laten, die zich bij voorkeur onder de satinetlap schuil houden.

Boven op de lap worden kleine stukjes van een wollige stof verspreid neergelegd. De keuze van de hoedanigheid der wollige stukjes stof (eierenlapjes), waarop de eieren worden gedeponeerd, is van groot belang. De kevers zijn op dat punt zeer kieskeurig en deponeren de eieren niet of slechts in een zeer gering aantal, wanneer de stof niet wollig of niet draderig genoeg is, zodat het ♀ de eieren daarop niet kan vasthechten.

Is de stof te draderig, dan worden de eieren zo diep in het weefsel gebracht dat zij moeielik ontdekt worden. Ook SALING vermeldt deze eigenaardige gewoonte der kevers hun eieren op een wollige stof te deponeren. De eierenlapjes hadden een afmeting van ± 1 tot $1^1/_2$ cM^2; deze kleine lapjes zijn om verschillende praktiese redenen boven die van grotere afmeting te verkiezen.

Als kevervoedsel werden gebruikt brokjes beschuit, (gedrenkt met enige druppels melk), of doorgesneden stukjes aardappel. Van dit laatste vreten de kevers zo goed als niets, maar vallen er gretig op aan, vermoedelik aangetrokken door de vochtigheid van het voedsel. Het voedsel wordt onder de satinetlap gebracht, de gaten daarin dienen als doorgang naar de eierenlapjes, terwijl de lap zelf enigermate voorkomt, dat de eierenlapjes door de faeces der kevers worden verontreinigd. De eierenlapjes worden met de zich daarop bevindende eieren in een schaal overgebracht, waarin men vooraf een dunne laag van larvenvoedsel heeft gebracht voor de a.s. jonge larven.

Bij een temperatuur van 25° C. duurt de ontwikkeling van ei tot larve ± 8 tot 10 dagen. Wanneer van een kultuur een voldoend aantal eieren was geoogst, dan werden de eierenlapjes nog 20 dagen na de laatste oogst in de broedstoof aangehouden. Men is dan volkomen zeker, dat van alle voor ontwikkeling vatbare eieren de larve de eihuid heeft afgeworpen. Dan worden de eierenlapjes verwijderd, wat vers voedsel aan de larvenschaal toegevoegd en de eerste tijd aan zich zelf in de broedstoof overgelaten.

Evenals met de poppen werden slechts éénmaal per week de eieren geoogst.

Wanneer men een groot aantal kevers in één doos bij elkaar heeft, dan is de eierenoogst in verhouding tot het aantal kevers dikwels te gering.

Verdeelt men diezelfde kevers dan over een aantal kleine potjes, dan stijgt de eierenoogst aanzienlik.

Een illustratie van dit feit geeft volgend geval: In een doos van 21 × 10 cM. waren 88 kevers; daarvan werden in de laatste 4

oogsten 131—148—181 en 121 eieren verkregen. Na deze 88 kevers over 8 potjes van 6 cM. diameter verdeeld te hebben steeg de eerstvolgende eierenoogst tot 468, de tweede oogst tot 560 eieren, d. i. meer dan 4 × de laatste oogst der voorafgaande reeks.

7. *De sterfte.*

De sterfte onder de eieren, larven en poppen is als regel aanzienlik; lage sterftesijfers zijn uitzondering.

a. Onder de eieren. In de 6 voedingsproeven, op p. 1239 vermeld, was in elke schaal een gelijk aantal (n.l. 300) eieren uitgelegd, alle van eenzelfde herkomst. Het verschil tussen dit sijfer en het aantal jonge larven (levende + dode), welke op een bepaald tijdstip geteld werden, geeft het aantal niet tot ontwikkeling gekomen eieren aan. Uitgedrukt op 100 uitgelegde eieren bedroeg de eierensterfte in die 6 kulturen:

voor N°. 1	16.6 %
„ „ 2	41.3 „
„ „ 3	17.3 „
„ „ 4	34.3 „
„ „ 5	24.6 „
Gemiddeld	28.2 %

De sijfers lopen nog al uiteen, zonder dat daarvoor een oorzaak kan aangegeven worden. Aanvankelik werd aan vergissingen bij de telling gedacht, of wel, dat er larven bij het uitstrijken der zemelen (ofschoon dit zeer voorzichtig, beetje voor beetje geschiedde) aan de aandacht ontsnapt konden zijn. De larven werden toch eerst geteld, nadat zij reeds ± één maand van de eierenlapjes in het voedsel waren overgegaan.

Als kontrole op deze uitstrijkmethode werden toen bij vier andere proeven, de eierenlapjes in *lege*, niet van voedsel voorziene schalen gedeponeerd en de pas uitgeslopen larven geteld en verwijderd. Hierbij was een overzien der larven buitengesloten. Het resultaat dezer vier proeven is als volgt: (zie eerste tabel volgende pag.).

Ook hier is er weinig overeenstemming tussen de sterftesijfers.

Het resultaat dezer proeven gaf mij geen aanleiding om de vorige methode nl. het voorzichtig uitstrijken der zemelen bij kleine hoeveelheden, als onbetrouwbaar op te geven.

Bij de latere bepalingen der sterfte is die wijze van doen dan ook steeds toegepast, ook omdat men daarin zoo'n vaardigheid verkrijgt dat een over het hoofd zien der larven zo goed als onmogelik is.

N°.	Uitgelegde eieren.	Verkregen Larven.	Niet ontwikkelde eieren.	
			Totaal.	in %
1	75	65	10	13.3 %
2	117	105	12	10.2 „
3	191	136	55	28.7 „
4	108	75	33	30.5 „
Totalen en gemiddelde	491	381	110	22.4 %

In de eerste twee jaren is de eierensterfte van bijna alle kulturen bepaald. Het volgende gemiddelde werd toen verkregen:

Proefjaar.	Uitgelegde eieren.	Verkregen Larven.	Eierensterfte.	
			Totaal.	in %
1915—1916	16451	11986	4465	27.1 %
1916—1917	66517	38861	27656	41.5 „
Totalen en gemiddelde	82968	50847	32121	38.7 %

Het abnormaal hoge sterftesijfer van het proefjaar 1916—1917 in vergelijk met 1915—1916 is opvallend. Daarvoor is geen bepaalde oorzaak aan te wijzen, dan wellicht temperatuurinvloeden, daar de oogst der eieren van het jaar 1915—1916 in de lente en de zomer, en die van het volgende jaar in de herfst en winter heeft plaats gehad. Wel was het lokaal dan verwarmd en werden (met een enkele uitzondering) de kulturen in de broedstoof overgebracht, maar zowel het eerste als het laatste geschiedde toch eerst, als de koude onbehagelik werd. In het proefjaar 1917—1918 was de winter streng, met lang aanhoudend vriezend weer. Daarbij werd de volgende ervaring opgedaan:

Een kleine reeks van kulturen, waarvoor in de broedstoof geen plaats meer was, stond vrij in het laboratorium. Overdag was het lokaal verwarmd en gedurende de vorst werd ook des nachts zacht gestookt, zodat de minimum-temperatuur nooit minder geweest is dan 7° C. Dit is met volkomen zekerheid bekend, omdat de temperatuur van lokaal en broedstoven 3 maal per dag geregeld werd genoteerd. Uit deze notities bleek, dat de vroege ochtend- en late

avondtemperatuur nooit lager dan 7° C. heeft bedragen. Neemt men, om zeker te gaan aan, dat op een gegeven moment de temperatuur tot 5° C. kan zijn gedaald geweest, vóór dat de thermometer die daling volgde, dan kan het feit worden vastgesteld, dat *die* temperatuur voor de eieren reeds dodend is. In genoemde kleine serie van kulturen was de sterfte zó hoog, dat slechts enkele eieren zich hadden ontwikkeld.

Van twee schalen, waarvan elke schaal 1250 eieren bevatte, werd van één daarvan geen enkele, van de andere slechts twee larven verkregen, ook nadat de nog vrij normaal uitziende eieren nog lange tijd in de broedstoof werden aangehouden. Deze grote gevoeligheid der eieren voor lage temperatuur is toen niet verder bestudeerd. Bij een andere gelegenheid zal daar nog eens op teruggekomen worden. Een en ander is slechts vermeld, om er op te wijzen, dat de abnormale sterfte van het jaar 1916—1917 mogelik met temperatuurinvloeden kan samenhangen.

De 66517 uitgelegde eieren van het proefjaar 1916—1917 waren over 5 reeksen van totaal 101 afzonderlike kulturen verdeeld.

In één reeks van 7 kulturen waren 24500 eieren uitgelegd en in 4 reeksen, totaal 94 kulturen, 42017 eieren.

De gemiddelde sterfte van de eerste reeks met 7 kulturen bedroeg 53.7 %. Voor die van de 4 reeksen waren de sijfers:

2e	reeks van	7	kulturen	8500	eieren met	32.2 %	sterfte
3e	„ „	7	„	4661	„ „	38.4 „	„
4e	„ „	35	„	21472	„ „	37.7 „	„
5e	„ „	45	„	7384	„ „	25 „	„
Totalen		94	kulturen	42017	eieren met	34.4 %	sterfte.

Laat men nu de abnormaal hoge sterfte van 53.7 % van de 1e reeks buiten beschouwing, dan wordt de gemiddelde eierensterfte over beide proefjaren over 58468 eieren 32.4 %.

Als eindresultaat mag men dus aannemen, dat, over het geheel genomen slechts $^2/_3$ van het aantal uitgelegde eieren zich tot larven ontwikkelt.

b. De sterfte onder de larven.

Zoals gezegd, is de oorzaak der eierensterfte nog onzeker; die der larvensterfte geeft positiever aanwijzingen.

Epidemieën zijn tot nu toe gelukkig niet opgetreden. Zij kunnen dus in de hieronder aangegeven sterftesijfers geen rol hebben gespeeld.

De larven vreten elkaar aan en soms wellicht ook wel geheel op; dit kannibalisme is wel de hoofdoorzaak van de larvensterfte.

Een klein persentage (onaangevreten, maar verdroogd of nog week en dan van koolzwarte kleur) is aan onbekende oorzaken gestorven.

De larvensterfte in de proefjaren 1915—1916 en 1916—1917 bedroeg:

Proefjaar.	Aantal Larven waarmede de kultuur is begonnen.	Gestorven Larven.	Larvensterfte op 100 Larven.
1915—1916	11986	3655	30.4 %
1916—1917	11294	1983	17.5 „
Totalen en gemiddelde	23280	5638	24.2 %

Hier doet zich het tegenovergestelde geval voor als bij de eierensterfte, n.l. in het 1e proefjaar een aanzienlik hoger sterftesijfer dan in het 2e jaar. Een faktor, die daarop van invloed kan geweest zijn, ligt in de omstandigheid, dat een toevoeging van dunne vers gesneden aardappel of wortelschijfjes (vermeerdering van de vochtigheid), boven op het voedsel verspreid neergelegd, een biezonder gunstige uitwerking had, niet alleen op de groei en ontwikkeling der larven, maar vooral ook op de sterfte der poppen. Hierover zullen bij de behandeling der poppensterften overtuigende sijfers worden overgelegd.

Nu was, naar aanleiding van de in begin 1917 verkregen uitkomsten, eerst laat met de toevoeging van aardappelschijfjes begonnen, toen reeds een groot deel der totaal verkregen poppen van dat proefjaar was geoogst. Hierdoor hebben wel de larven en laatgeoogste poppen van deze schijfjestoevoeging geprofiteerd, maar natuurlik niet de poppen, die toen reeds geoogst waren. Vandaar dat ook de poppensterfte van 1916—1917 nog altijd hoog is, zelfs veel hoger dan van 1915—1916.

Het verband nu (waarvan hierboven werd gewaagd), dat tussen de sterftesijfers van larven en poppen kan bestaan, blijkt uit het volgende:

Wanneer men een aantal getelde larven in een glazen schaal laat verpoppen en na een zekere tijd de geoogste poppen + dode larven + de resterende levende larven samentelt, dan is dit totaalsijfer als regel kleiner dan het aantal larven, waarmee de kultuur is begonnen.

Daar nu een ontsnappen van larven uit glazen schalen niet voorkomt (wij vonden nimmer rondkruipende larven meer in de broed-

stoof sedert het gebruik van glazen kultuurschalen), zo kunnen de ontbrekende larven niet anders dan opgevreten zijn. Dit opvreten heeft dan hoogstwaarschijnlik niet plaats gehad als larve, maar als pas uit de larvenhuid ontslopen pop, toen zijn lichaam nog zacht en week was. De vernieling van deze nog weke poppen is dan ook veel radikaler uitgevoerd dan bij de aangevreten larven, terwijl door de blijvende lichte kleur, deze poppenresten veel moeieliker zijn terug te vinden dan de relatief grotere resten van het bruin gekleurde larvenlichaam. Hierdoor wordt het larvensterftesijfer feitelik te hoog, dat van de poppen te laag aangeslagen. Deze omstandigheid geldt meer spesiaal voor het jaar 1915—1916 dan voor 1916—1917, omdat in laatstgenoemd jaar, zoals vermeld, reeds een gedeelte der larven met aardappelschijfjes zijn voorzien geweest. Hierdoor werd de groei der larven en een spoediger poppenontwikkeling bevorderd, de aanvreting der poppen sterk verminderd, waardoor het larvensterftesijfer (op grond van de vermelde wijze, hoe dit cijfer bepaald wordt) moest dalen.

Ofschoon nu deze invloeden zich zonder twijfel hebben doen gelden, zo zijn deze toch niet van dien aard geweest, dat zij een bevredigende verklaring geven van het grote verschil der larvensterfte in deze beide jaren. Soortgelijke grote verschillen treden ook op tussen de kulturen (van eenzelfde reeks), die aan gelijke uitwendige invloeden van voedsel en temperatuur zijn blootgesteld geweest en slechts in één punt niet overeenstemmen, n.l. in het tijdstip, dat de eieren werden uitgelegd en in het aantal daarvan.

C. De sterfte onder de poppen.

De sterfte onder de poppen doet zich op dezelfde wijze voor als bij de larven, n.l. door aanvreting en door een onbekende oorzaak, waardoor zij verdrogen, of als zeldzame uitzondering, evenals bij de larven zwart worden en het lichaam week blijft.

Behalve deze aangevreten poppen, treft men er ook nog andere aan, die niet dood, maar gewond zijn. Het uit die wond gestroomde lichaamsvocht is dan, met de zemelenschilfers vermengd, tot een wondprop verdroogd. Dergelijke verwonde poppen ontwikkelen zich niet tot kevers, maar gaan, al naar gelang de wond aan meer of minder vitale organen voorkomt, vroeg of laat dood.

De oorzaak van deze verwondingen is eveneens een *begin* van aanvreting door de larven, waaraan de jonge pop zich heeft kunnen onttrekken, daar hij steeds bij mechaniese prikkeling met zeer heftige bewegingen daarop reageert.

Het aangevreten zijn, vooral bij jonge poppen, kan zo radikaal zijn, dat slechts kleine resten van het chitinpantser teruggevonden worden.

Tussen deze beide uiterste gevallen treft men velerlei tussentoestanden van aanvreting aan.

Hiermede is de sterfte onder de poppen nog niet ten einde. Een kritiese periode heeft hij nog door te maken n.l. het tijdstip kort vóór het afwerpen der poppenhuid. Een of andere onbekende storing gedurende de metamorfose is aanleiding, dat hij *of* sterft, *of* dat geen normale kever te voorschijn komt.

Gewoonlik manifesteert zich de storing dáárin, dat de vleugels gebrekkig of in het geheel niet tot ontwikkeling komen, en dat de poppenhuid in het distale deel van het lichaam niet verwijderd wordt. De poten zijn meestal zover ontwikkeld, dat deze pseudokevers daarvan nog gebruik kunnen maken. Het zijn stumperachtige dieren, die hulpbehoevend en gebrekkig rondkruipen, en na korte tijd sterven. Zij zijn in onze sterftelijsten afzonderlik opgenomen en als *halfkevers* vermeld.

De poppensterfte in de oogstjaren 1915—1916, 1916—1917 en 1917 was als volgt:

Proefjaar.	Geoogste Poppen	van de verkregen Poppen stierven		Poppensterfte op 100 Poppen		
		als Poppen	als Halfkevers	als Poppen	als Halfkevers	Totaal
1915—1916	8331	1269	150	15.2 %	1.8 %	17 %
1916—1917	28138	9355	1665	33.2 „	5.9 „	39 „
1917	8135	1617	201	19.8 „	2.4 „	22.3 „
Totalen en gemidd.	44604	12241	2016	27.4 %	4.5 %	31.9 %

Het was mij reeds meermalen opgevallen, dat, wanneer men grote stukken beschuit met water doorweekt en in de larveschaal legt, de larven daarvan gretig vraten. Dit feit deed vermoeden, dat de aanvreting der poppen door de larven wellicht een gevolg was van een behoefte aan vocht, gegeven de omstandigheid, dat het voedsel in de broedstoof steeds meer uitdroogde, totdat het verkruimeld en door vers voedsel vervangen werd.

Ik orienteerde mij eerst door in enkele schalen boven op het voedsel grote, dunne schijven vers doorgesneden beetwortel te leggen. De uitkomst was verrassend. De oogst van deze met wortelschijfjes voorziene schalen was niet alleen groter, maar ook de aanvreting der poppen was opvallend verminderd.

PROEF I.

Zonder wortelschijfjes.						*Met* wortelschijfjes.					
Oogst.		Geoogste Poppen.			Sterfte op 100 geoogste Poppen.	Oogst.		Geoogste Poppen.			Sterfte op 100 geoogste Poppen.
N°.	Datum 1917.	Levend.	Dood.	Totaal.		N°.	Datum 1917.	Levend.	Dood.	Totaal.	
1e	10 Januarie	54	36	90	40 %	1e	10 Januarie	78	14	92	15.2 %
2e	17 „	97	99	196	50.8 „	2e	17 „	76	54	130	41.5 „
3e	24 „	100	53	153	34.6 „	3e	24 „	200	13	213	6.1 „
4e	30 „	44	24	68	35.2 „	4e	30 „	115	8	123	6.5 „
5e	6 Februarie	70	41	111	36.9 „	5e	6 Februarie	135	18	153	11.6 „
6e	13 „	71	32	103	31 „	6e	13 „	122	1	123	0.8 „
	Totalen en gemidd.	436	285	721	39.5 %		Totalen en gemidd.	726	108	834	12.9 %

PROEF II.

	20 Februarie	199	60	259	22.1 %		20 Februarie	280	6	286	2.1 %

Toen werd als volgt te werk gegaan: Twee schalen werden van vers voedsel voorzien. In elke schaal kwam een gelijk afgemeten hoeveelheid larven.

Een dezer schalen kreeg 8 schijfjes wortel, de andere niets.

Van deze twee schalen werden 6 oogsten van poppen ontnomen. De uitkomsten zijn in de hier voorgaande tabel opgesteld en spreken duidelik genoeg.

Men ziet hier in elke oogst een aanzienlijke daling in het sterftesijfer. Het geringst is de daling in de 2e en 5e oogst en nu blijkt uit mijn aantekeningen, dat in de tijdperken tussen 10 en 17 Januarie en tussen 30 Januarie en 6 Februarie d.i. tussen de 1e—2e en 4e—5e oogst aan de schijfjesschaal geen wortelen waren toegevoegd geweest, omdat de zemelen nog van de vorige maal erg vochtig aanvoelden. Deze nawerking der vochtigheid van de vorige schijfjestoevoeging is nog zo groot, dat in beide gevallen het sterftesijfer verminderde; in het 1e geval met 9%, in het 2e geval met 25%.

Dit experiment werd nog eens herhaald met een andere partij larven, waarvan in beide schalen weer een gelijke hoeveelheid was uitgelegd. Ook hier was de uitkomst weer ten gunste van de schaal *met* wortelschijfjes, waarvan de sterfte 20% minder bedroeg dan in de schaal zonder schijfjes. (Zie Proef II).

Het is ook opmerkelik, dat in beide proeven het totaal aantal geoogste poppen van de schijfjesschaal groter is; wat een duidelike aanwijzing is, dat de groei der larven door de vochtigheid zeer wordt bevorderd.

Ik was nog niet tevreden en begon een 3e proef, waarin na een aantal oogsten telkens de vochtigheidstoestand voor de larven werd omgekeerd.

Twee schalen werden elk voorzien van presies 1000 larven. Ten einde zeker te zijn, dat deze larven in een gelijk ontwikkelingsstadium waren, werden zij nog vooraf gewogen. Het gewicht was voor elke groep van 1000 hetzelfde nl. 110 gram.

Beide schalen kregen eenzelfde afgewogen hoeveelheid voedsel; één der schalen kreeg nog 8 schijfjes aardappel, de andere niets. Wanneer het voedsel in de schaal met de schijfjes eerder verteerd was dan in de andere (hetgeen bij alle proefreeksen telkenmale voorkwam en waarop ik met nadruk de aandacht vestig), dan werden, om de omstandigheden zooveel mogelik gelijk te houden, toch *beide* schalen van vers voedsel voorzien. Tussen twee opeenvolgende oogsten verliepen 5 dagen; de schalen bleven gedurende de gehele proefduur in de broedstoof.

Hieronder volgt het resultaat van de eerste 5 oogsten:

PROEF III*a*.

Zonder aardappelschijfjes (1000 Larven). (A)

Oogst.		Geoogste Poppen.			Sterfte op 100 geoogste Poppen.	Dode Larven.
N°.	Datum 1917.	Levend	Dood.	Totaal.		
1e	2 April	58	28	86	32.5 %	5
2e	7 „	137	16	153	10.4 „	12
3e	12 „	31	18	49	36 7 „	14
4e	17 „	11	12	23	52.1 „	1
5e	21 „	6	4	10	40 „	5
	Totalen en gemidd.	243	78	321	24.2 %	37

Met aardappelschijfjes (1000 Larven). (B)

Oogst.		Geoogste Poppen.			Sterfte op 100 geoogste Poppen.	Dode Larven.
N°.	Datum 1917.	Levend	Dood.	Totaal.		
1e	2 April	69	15	84	17.8 %	4
2e	7 „	131	6	137	4.3 „	10
3e	12 „	61	3	64	4.6 „	7
4e	17 „	33	2	35	5.7 „	6
5e	21 „	23	0	23	0 „	1
	Totalen en gemidd.	317	26	343	7.5 %	28

Zoals het staatje aangeeft, was de gemiddelde sterfte in de schaal zonder de schijfjes bijna 17 % hoger dan in de schaal met schijfjes. Het voedsel werd 2 malen ververst op 12 en op 21 April. In beide gevallen was het voedsel der schijfjesschaal reeds zodanig verkruimeld, dat het moest worden verwijderd; voor de andere schaal (zonder schijfjes) zou onder gewone omstandigheden daartoe nog niet zijn overgegaan.

Zoals reeds gezegd, deed zich dit geval herhaaldelik bij alle proefreeksen voor.

Na afloop der 5e oogst werden de larven afgezeefd en ter kontrole van alle sijfers geteld.

Schaal A (Proef III*a zonder* schijfjes).

Aantal larven, waarmede de kultuur is begonnen 1000.

Op de zeef bleven achter	642	larven.
Geoogste levende + dode poppen	321	,,
Dode larven	37	,,
Totaal	1000	larven.

Schaal B (Proef III*a met* schijfjes).

Aantal larven, waarmede de proef is begonnen 1000.

Op de zeef bleven achter	629	larven.
Geoogste levende + dode poppen	343	,,
Dode larven	28	,,
Totaal	1000	larven.

Nu werd voor de volgende reeks oogsten als volgt gehandeld:

De aardappelschijfjes werden toegekend aan *die* larven, welke nimmer daarvan genoten hadden, d. i. aan de 642 larven van schaal A. De 629 larven van schaal B, aan welke tot nu toe altijd schijfjes waren toegevoegd geweest, moesten het nu zonder deze bijvoeging doen. Het oogstresultaat van deze reeks is in de tabel op de volgende pagina opgesteld.

Met uitzondering van de 1e en 6e oogst was het sterftesijfer in de schaal *zonder* schijfjes in elke volgende oogst weer belangrijk hoger. Dat de 1e oogst daarop een uitzondering maakte, was niet anders te verwachten. De larven toch hadden in de vorige oogsten altijd van een vochtige omgeving geprofiteerd en de nawerking daarvan kwam in de eerstvolgende oogst, ondanks de veranderde toestand, nog tot uitdrukking. De 5 % lagere sterfte in de schaal zonder schijfjes vormt dus eigenlik geen uitzondering, maar is integendeel een bevestiging van de regel, dat de toevoeging van schijfjes een sterke daling van de poppensterfte tengevolge had.

De uitzondering van de 6e oogst was veroorzaakt door de om-

PROEF III*b*.

629 Larven afkomstig van B proef III*a*.
Zonder aardappelschijfjes. (A)

Oogst.		Geoogste Poppen.			Sterfte op 100 geoogste Poppen.	Dode Larven.
N°.	Datum 1917.	Levend	Dood.	Totaal.		
1e	25 April	8	2	10	20 %	0
2e	1 Mei	17	8	25	32 „	1
3e	6 „	16	16	32	50 „	3
4e	11 „	13	6	19	31.5 „	7
5e	16 „	21	8	29	27.5 „	8
6e	21 „	27	5	32	15.6 „	1
7e	26 „	14	12	26	46.1 „	4
8e	31 „	8	5	13	38.4 „	1
9e	5 Junie	16	3	19	15.7 „	1
	Totalen en gemidd.	140	65	205	31.7 %	26

642 Larven afkomstig van A proef III*a*.
Met aardappelschijfjes. (B)

Oogst.		Geoogste Poppen.			Sterfte op 100 geoogste Poppen.	Dode Larven.
N°.	Datum 1917.	Levend	Dood.	Totaal.		
1e	25 April	6	2	8	25 %	0
2e	1 Mei	19	2	21	9.5 „	4
3e	6 „	28	0	28	0 „	1
4e	11 „	35	1	36	2.7 „	3
5e	16 „	24	1	25	4 „	0
6e	21 „	26	7	33	21.2 „	5
7e	26 „	12	1	13	7.7 „	6
8e	31 „	19	1	20	5 „	1
9e	5 Junie	24	1	25	4 „	2
	Totalen en gemidd.	193	16	209	7.6 %	22

standigheid, dat tengevolge der te grote vochtigheid in de schijfjesschaal het voedsel was samengeklonterd en geheel verschimmeld. Rondom de wand der schaal had zich een beslag van dikke waterdruppels gevormd. De 7 geoogste dode poppen waren dan ook niet aangevreten, maar zwart. Hier heeft blijkbaar „des Guten zu viel" een tegengesteld resultaat te voorschijn geroepen. Het voedsel van de betreffende schaal moest om die reden dan ook worden ververst, en dat geschiedde, ter wille van de uniformiteit der omstandigheden, weer met beide schalen.

Ondanks deze twee uitzonderingen was de gemiddelde sterfte over de 9 oogsten toch voor de schijfjesschaal met 24 % gedaald.

Na afloop der 9e oogst van bovenstaande proefreeks III*b* werden de larven afgezeefd en voor een kontrole op de verkregen sijfers geteld. Het resultaat was als volgt:

Schaal A. (Proef III*b* *zonder* schijfjes).

Aantal larven, waarmede deze oogstreeks is begonnen 629.

Op de zeef bleven achter	398	larven
Geoogste levende + dode poppen	205	,,
Dode larven	26	,,
Totaal	629	larven

Schaal B. (Proef III*b* *met* schijfjes).

Aantal larven, waarmede deze oogstreeks is begonnen 642.

Op de zeef bleven achter	418	larven
Geoogste levende + dode poppen	209	,,
Dode larven	22	,,
Totaal	649	larven

Meer individuen verantwoord dan aanvankelik aanwezig zijn geweest 7.

De kontrole van schaal *B* geeft een „te veel" aan van 7 individuen. Waardoor de fout is ontstaan, weten wij niet; als regel geven dergelijke kontrolen een „te kort" aan, doordat de resten van een aantal aangevreten individuen niet terug gevonden worden. De fout, indien deze door onnauwkeurige telling is veroorzaakt, kan echter het sterftesijfer niet doen stijgen wel eerder doen dalen, zodat men zich daarover niet verder behoeft te bekommeren.

Voor de 3e oogstreeks werden de larven weer van schaal verwisseld. De 418 schijfjeslarven kregen voortaan geen schijfjes meer, de 398, welke in de 2e oogstreeks geen schijfjes hadden genoten, werden voor de 3e oogstreeks daarvan voorzien. Het resultaat dezer 3e reeks, alsmede een samenvatting van de drie oogstreeksen volgt hieronder:

PROEF III*c*.

418 Larven afkomstig van B proef III*b*.
Zonder aardappelschijfjes. (A)

Oogst. N°.	Oogst. Datum 1917.	Geoogste Poppen. Levend.	Geoogste Poppen. Dood.	Geoogste Poppen. Totaal.	Sterfte op 100 geoogste Poppen.	Dode Larven.
1e	10 Junie	6	2	8	25 %	3
2e	15 „	10	3	13	13 „	1
3e	20 „	17	5	22	22.7 „	0
4e	25 „	12	5	17	29.4 „	0
5e	30 „	12	1	13	7.7 „	0
6e	5 Julie	5	2	7	28.5 „	0
	Totalen en gemidd.	62	18	80	22.5 %	4
	Samenvatting van proef III, IV en V.					
	Proef III*a*	243	78	321	24.2 %	37
	Proef III*b*	140	65	205	31.7 „	26
	Proef III*c*	62	18	80	22.5 „	4
	Generaal totaal en gemiddeld	445	161	606	26.5 %	67

398 Larven afkomstig van A proef III*a*.
Met aardappelschijfjes. (B)

Oogst. N°.	Oogst. Datum 1917.	Geoogste Poppen. Levend.	Geoogste Poppen. Dood.	Geoogste Poppen. Totaal.	Sterfte op 100 geoogste Poppen.	Dode Larven.
1e	10 Junie	13	6	19	31.5 %	1
2e	15 „	19	3	22	13.6 „	4
3e	20 „	21	1	22	4.5 „	1
4e	25 „	15	0	15	0 „	2
5e	30 „	17	1	18	5.5 „	0
6e	5 Julie	9	0	9	0 „	3
	Totalen en gemidd.	94	11	105	10.4 %	11
	Samenvatting van proef III, IV en V.					
	Proef III	317	26	343	7.5 %	28
	Proef IV	193	16	209	7.6 „	22
	Proef V	94	11	105	10.4 „	11
	Generaal totaal en gemiddeld	604	53	657	8 %	61

Zonder schijfjes.					*Met* schijfjes.				
N°. van den oogst	Geoogste *dode* poppen			% aangevreten op 100 geoogste Poppen	N°. van den oogst	Geoogste *dode* poppen			% aangevreten op 100 geoogste Poppen
	Totaal dood	gaaf	aange-vreten			Totaal dood	gaaf	aange-vreten	
1e	28	11	17		1e	15	15	0	
2e	16	5	11		2e	6	6	0	
3e	18	1	17		3e	3	3	0	
4e	12	3	9		4e	2	2	0	
5e	4	1	3		5e	0	—	—	
Tot en. gemidd.	78	21	57	73 %	Tot. en gemidd.	26	26	0	geen
6e	2	0	2		6e	2	2	0	
7e	8	2	6		7e	2	0	2	
8e	16	0	16		8e	0	—	—	
9e	6	1	5		9e	1	1	0	
10e	8	4	4		10e	1	1	0	
11e	5	2	3		11e	7	7	0	
12e	12	0	12		12e	1	1	0	
13e	5	2	3		13e	1	1	0	
14e	3	1	2		14e	1	1	0	
Tot. en gemidd.	65	12	53	81.5 %	Tot. en gemidd.	16	14	2	12.5 %
15e	2	1	1		15e	6	3	3	
16e	3	1	2		16e	3	1	2	
17e	5	0	5		17e	1	0	1	
18e	5	1	4		18e	0	—	—	
19e	1	0	1		19e	1	1	0	
20e	2	1	1		20e	0	—	—	
Tot. en gemidd.	18	4	14	77.7 %	Tot. en gemidd.	11	5	6	54.5 %
Gener. tot. en gemidd.	161	37	124	77 %	Gener. tot. en gemidd.	53	45	8	15 %

Ook hier is de nawerking in de 1e oogst weer duidelik waar te nemen. Men zou eigenlik mogen verwachten, dat die nawerking nog in enige oogsten zou aanhouden, omdat de schijfjeslarven na de 2e oogstreeks zooveel groter en krachtiger er uitzagen dan die der droge schaal. Feitelik komt de langere duur van bedoelde nawerking (zowel in deze als in de vorige proefreeks) dan ook nog duidelik dáárin tot uitdrukking, dat het verschil der sterftesijfers tussen beide proefschalen tot in de 4e oogst steeds toeneemt.

Wanneer dus als eindresultaat wordt aangegeven, dat het sterftesijfer gemiddeld in de schijfjesschaal met 18.5 °/₀ is gedaald, zo is dit sijfer zeer zeker niet geflatteerd, maar te laag aangeslagen, veel te laag, wanneer men de sijfers en de omstandigheden, waaronder deze verkregen zijn nauwkeurig overweegt.

De op p. 1254 vermelde veronderstelling, dat het aanvreten der poppen een gevolg zou kunnen zijn van een stilling der behoefte aan vocht bij de larven, wordt gesteund, wanneer wij het al of niet aangevreten zijn der geoogste dode poppen van beide schalen vergelijken.

Wij zien uit vorenstaand staatje, dat in de schaal zonder schijfjes 77 °/₀ van de dode poppen was aangevreten en verreweg de meeste zeer sterk, terwijl in de schijfjesschaal dit sijfer slechts 15°/₀ bedroeg en dan nog zwak, zodat dikwels getwijfeld werd, of zij wel als „aangevreten" moesten genoteerd worden. (Zie tabel volgende pag.).

De bepaling van de gemiddelde sterfte onder de eieren, larven en poppen had voor ons deze praktiese betekenis, dat (daarmede bekend zijnde) bij benadering kon worden vastgesteld, hoeveel eieren van een gegeven kultuur moesten uitgelegd worden, om daarvan een gewenst aantal kevers ter beschikking te krijgen. Het uitleggen van een te groot aantal eieren was een nodeloze arbeid en tijdverspilling, afgezien nog van de daaraan verbonden nadelen van te grote kultuurschalen en gebrek aan broedstoofruimte.

De arbeid aan de vaststelling dezer sijfers, in de eerste drie proefjaren besteed, heeft zich door het gebruik daarvan ruimschoots beloond.

Het gemiddelde sterftesijfer van eieren + larven + poppen op 100 uitgelegde *eieren* bereikte het aanzienlike sijfer van 58 °/₀.

LITERATUUR.

1. BREHM. Tierleben. Insekten.

2. FRENZEL. Ueber Bau und Thätigkeit des Verdauungskanals der Larve des Tenebro molitor. Berl. Entom. Zeitsch. Bd. XXVI. 1882.

3. FRISH, J. L. Beschreibung von allerlei Ins. in Teutschland 1720.

4. SALING, TH. Zur Kenntnis der Entwickelung der Keimdrüsen von Tenebrio molitor. Inaugural Dissert. Marburg 1906.

5. STURM, JAKOB. Deutschlands Fauna in Abbildungen uud Beschreibungen. V. Insekten. Käfer.

Utrecht, Februarie 1920.

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN biedt een mededeeling aan: „*Het explosieve antimonium*". (4e mededeeling).

Natuurkunde. — De Heer P. EHRENFEST biedt, mede namens den Heer V. TZKAL, een mededeeling aan: „*Verdere opmerkingen over de theorie der chemische constanten*"

Natuurkunde. — De Heer ZEEMAN biedt, mede namens Mej. A. SNETHLAGE en de Heeren W. DE GROOT en G. C. DIBBETZ, een mededeeling aan: „*De voortplanting van het licht in bewegende, doorschijnende, vaste stoffen.* III. *Metingen over het* FIZEAU-*effect in flintglas*".

(Deze mededeelingen zullen in een volgend Zittingsverslag worden opgenomen).

Voor de boekerij wordt door den Heer G. A. F. MOLENGRAAFF, namens den Heer H. A. BROUWER, aangeboden een overdruk van diens verhandeling: „Geologisch Overzicht van het oostelijk gedeelte van den Oost-Indischen Archipel", gepubliceerd in het Jaarboek van het mijnwezen in N. O. I., Jaarg. 46 (1917).

De vergadering wordt gesloten.

---

26 Juli 1920.

REGISTER.